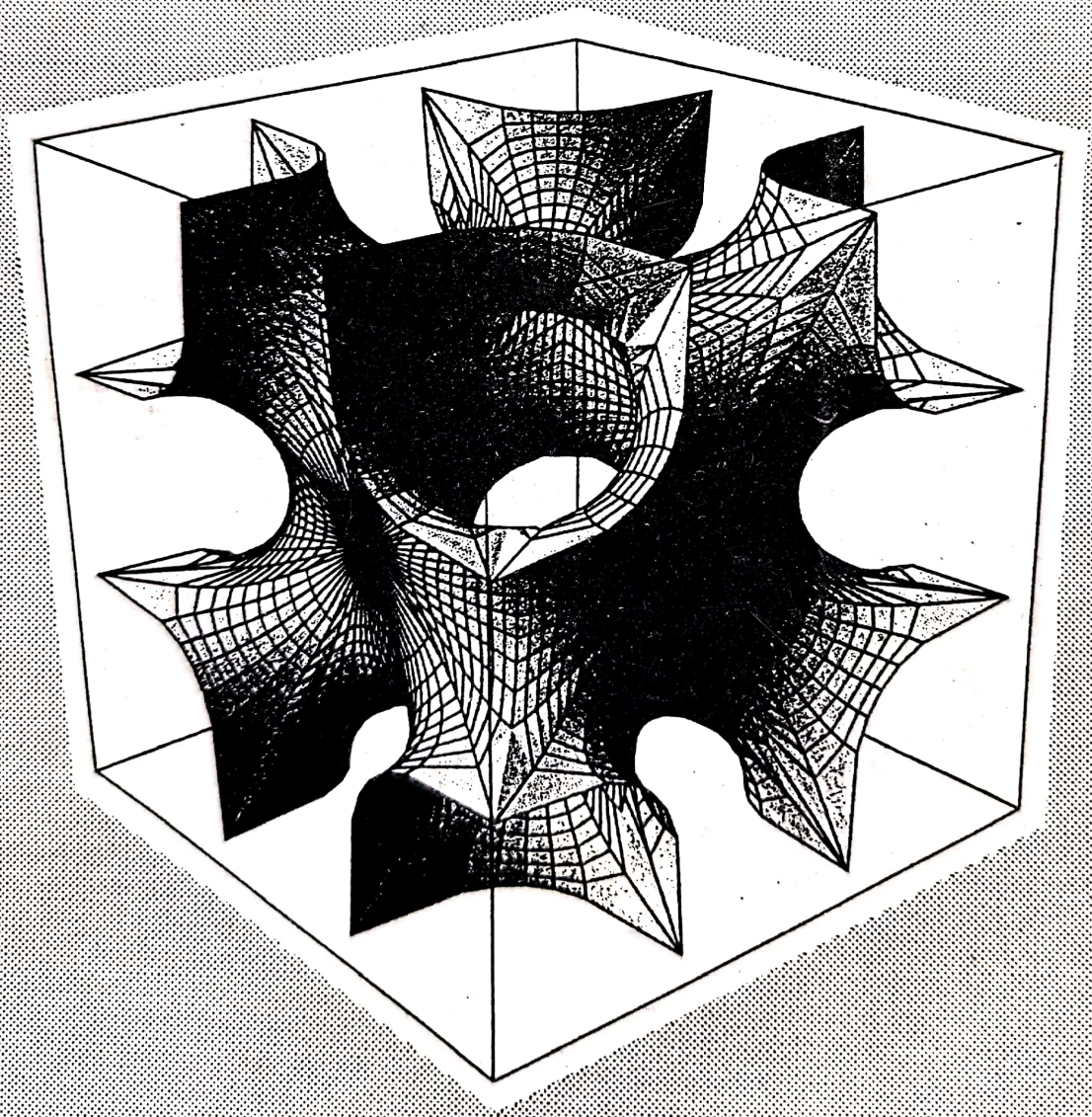
N. ASANDEI
V. BULACOVSCHI - M. NICU - M. DARANGA
M. IVANOIU - C. MIHAILESCU

FIZICO - CHIMIA POLIMERILOR

SINTEZE - ANALIZE - CARACTERIZARE



Editura "Gh. Asachi"

Scanned with OKEN Scanner

N. ASANDEI

V. BULACOVSCHI - M. NICU - M. DARANGA

M. IVANOIU - C. MIHAILESCU

FIZICO - CHIMIA POLIMERILOR

SINTEZE - ANALIZE - CARACTERIZARE

Scanned with OKEN Scanner

Editura „GH. ASACHI"
Universitatea Tehnică Iaşi
Str. Lascăr Catargi, nr.38, 6600 - Iaşi
Tel: 032-213407
România

Consilier editorial:
Vasile Şuvăială

Referenţi ştiinţifici:
prof. dr. ing. ROMEN BUTNARU
prof. dr. ing. BOGDAN SIMIONESCU

Culegere computerizată:
Elena Pascu

Tehnoredactare computerizată:
Mariana Hârjoabă

Coperta:
Mariana Hârjoabă

ISBN 973-9178-12-X

Scanned with OKEN Scanner

CONTRIBUŢIA AUTORILOR:

Prof. dr. ing. chim. N. ASANDEI: coordonator.

Prof. dr. ing. chim. V. BULACOVSCHI: I.2.1.

Prof. dr. ing. chim. M. NICU: I.1; I.2.1; I.2.2; I.2.3; I.2.4; I.2.5; I.2.6; I.2.7; I.3; I.4.3; I.5.1; I.5.2; I.6.1; I.6.2.

Conf. dr. ing. chim. M. DĂRÂNGĂ: II.2.2; II.3; II.4; II.5; II.6; II.7.

Conf. dr. ing. chim. M. IVĂNOIU: I.2.2; I.2.3; I.2.4; I.2.5; I.2.6; I.4.2; I.5.3; I.6.4.

Şef lucr. dr. chim. C. MIHĂILESCU: I.4.1; I.5.4; I.5.5; I.6.3.

Adresăm mulţumiri S.C. RIFIL Săvineşti pentru sprijinul acordat în editarea acestei cărţi şi exprimăm recunoştinţă D-lui ec. Ion Strătilă pentru constantele încurajări pe tot parcursul realizării lucrării.

Autorii

Scanned with OKEN Scanner

PREFAŢĂ

A produce carte tehnică pare astăzi o încercare temerară dacă ţinem seama de condiţiile relativ confuze, în care ştiinţele naturii, şi nu numai, sunt percepute cu reticenţă, datorită efectelor temporar negative, generate de constrângerile tranziţiei la economia de piaţă.

Ştiinţa polimerilor, în care chimia, fizica, matematica, ingineria chimică ş.a. se constituie în suportul celor mai diverse tehnologii, este atributul necondiţionat al civilizaţiei materiale, numitorul comun al societăţilor dezvoltate.

Domeniul ştiinţei polimerilor a cunoscut, în ultimii 40-50 de ani, o dezvoltare explozivă, timp în care s-au acumulat informaţii uriaşe, sistematizate în lucrări cu caracter monografic, didactic sau manuale de caracterizare a structurii şi definire a proprietăţilor chimice şi fizice.

Volumul impresionant al datelor teoretice şi practice a determinat comunitatea oamenilor de ştiinţă să organizeze aprofundarea ştiinţei materialelor polimere pe domenii mai înguste cum ar fi sinteza monomerilor, a polimerilor, fizico-chimia polimerilor, fizica polimerilor, reologia polimerilor, procesarea materialelor polimere, caracterizarea proprietăţilor ş.a.

Ştiinţa polimerilor sumează în ingineria materialelor polimere preocupări de cea mai largă cuprindere, distingându-se ca un domeniu în permanentă efervescenţă, intersectându-se sinergetic cu ramuri adiacente ale ştiinţelor naturii. O asemenea întrepătrundere de idei şi modalităţi noi de sondare a naturii a determinat, în toate sferele activităţilor pragmatice, elaborarea unor tehnologii de mare complexitate pentru a obţine cele mai diverse şi multifuncţionale materiale. Nu se poate imagina astăzi progres în societate, fără participarea ca partener de mare eficienţă funcţională şi economică şi a compuşilor macromoleculari, cu imensa lor arie de utilizări.

Şcoala superioară românească, Iaşul îndeosebi, are privilegiul unei tradiţii îndelungate în dezvoltarea învăţământului de ingineri în domeniul compuşilor macromoleculari. Specialiştii formaţi aici s-au dovedit competitivi în confruntări ştiinţifice de avengură şi realizări tehnice de performanţă.

Distorsiunile conjuncturale în societatea noastră, care face eforturi pentru a se racorda la cerinţele economiei de piaţă, se reflectă şi în sfera instrucţiei, a învăţământului de toate gradele, dar, în mod deosebit, asupra celui universitar. În acest context, asistăm astăzi la un reflux al opţiunii tineretului, mai ales faţă de învăţământul tehnic, acela care pregăteşte forţa de muncă de înaltă calificare, la toate nivelele de

Scanned with OKEN Scanner

competenţă, pentru a răspunde cerinţei imperioase, de relansare a producţiei de bunuri materiale la nivelul standardelor internaţionale.

Fideli tradiţiei şcolii ieşene de chimie şi tehnologie a compuşilor macromoleculari, un grup de cadre didactice de la Facultatea de chimie industrială din Iaşi îşi propune să pună la dispoziţia celor interesaţi, în ciuda unui climat de trecătoare incertitudini, experienţa proprie, îndelungată, în sinteza şi caracterizarea compuşilor macromoleculari.

Lucrarea ***Fizico-chimia polimerilor - sinteze, analize, caracterizare*** *este structurată în două părţi. Prima parte reţine atenţia asupra principalelor căi de sinteză şi mijloace de analiză chimică şi fizico-chimică a compuşilor macromoleculari. În partea a doua sunt expuse metodele de analiză fizică a polimerilor, apelându-se la tehnici şi aparatură specifică procesului didactic, dar care acoperă, cu aceeaşi eficacitate, procedeele convenţionale de testare şi caracterizare a materialelor polimere.*

Strategia de abordare a problemelor practice, proprii fizico-chimiei polimerilor, propusă în această lucrare, răspunde dezideratului formativ al viitorului specialist, fixând conexiunea logică a actului informaţional, operat în etape analitice succesive, care permite înţelegerea argumentului experimental, derivat din structura particulară a compuşilor macromoleculari, reflectată specific la nivelul rezultatului final, obţinut pe diferite căi.

Este locul să observăm că majoritatea lucrărilor de analiză şi caracterizare a compuşilor macromoleculari este astăzi asistată de calculator, rezolvându-se astfel rapid şi simultan, cu excepţională acurateţe, analiza de mare complexitate. După opinia noastră, pentru a realiza performanţe instructive, pe diferite trepte de formare, este, credem, extrem de utilă cristalizarea procesului informativ în flux, prin cunoaşterea segmentelor interne, intrinseci, asociate logic, de la produşii supuşi analizei şi până la răspunsul calitativ şi cantitativ solicitat. Este absolut necesar şi firesc, astăzi, translarea acestui proces didactic la nivelul calculatorului, pentru a surprinde, prin comparaţie, viteza şi acurateţea analizei care se realizează cu ajutorul mijloacelor moderne de calcul.

Fizico-chimia polimerilor - sinteze, analize, caracterizare *este o lucrare care se doreşte a fi utilă studenţilor, cercetătorilor şi practicienilor, care pot găsi în ea căi de apreciere a calităţii şi performanţei materialelor pe bază de polimeri, expuse într-o manieră concisă, clară şi adaptată cerinţelor de progres în acest domeniu.*

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

Partea I

SINTEZA ŞI PROPRIETĂŢILE CHIMICE ALE COMPUŞILOR MACROMOLECULARI

Scanned with OKEN Scanner

1
SINTEZA COMPUŞILOR MACROMOLECULARI

1.1. Aspecte generale

În funcţie de masa lor moleculară $(\overline{M})$ compuşii chimici se pot clasifica în:

- compuşi micromoleculari, cu $\overline{M}<5.000$
- compuşi macromoleculari, cu $\overline{M}>5.000$.

Compuşii macromoleculari - numiţi şi polimeri - sunt constituiţi din amestecuri de macromolecule cu mase moleculare diferite, cu compoziţii chimice aproximativ identice, formate prin repetarea de un număr mare de ori a unităţilor structurale. Deoarece polimerii sunt amestecuri de compuşi macromoleculari ai aceleiaşi serii polimer-omologe, dar cu mase moleculare diferite, sub acest aspect ei se caracterizează prin mase moleculare medii - $\overline{M}$.

Unitatea structurală este cel mai mic segment de macromoleculă, care reprezintă cel mai bine particularităţile chimice şi structurale ale acesteia şi prin a cărei reunire de un număr de ori se poate aprecia mărimea, caracterul chimic şi cel steric al unei macromolecule. Sunt numeroase cazuri când unitatea structurală este identică cu cea monomerică, înţelegând prin aceasta din urmă un segment de macromoleculă cu aceeaşi structură şi compoziţie chimică ca şi a monomerului din care se consideră că s-a format polimerul.

Raportul dintre masa moleculară medie a unui polimer şi masa moleculară a unităţii monomerice se numeşte grad de polimerizare $(\overline{GP})$.

După proveniență polimerii pot fi naturali şi sintetici, iar aceştia din urmă se divid în primari, secundari, terţiari etc. Polimerii sintetici primari sunt aceia care rezultă direct din sinteză. Polimerii secundari se obţin din cei primari prin modificarea grupelor funcţionale de pe macrocatene, prin aşa - numitele reacţii polimer analoge. Polimerii terţiari se obţin din cei secundari ş.a.m.d.

Sinteza polimerilor se poate efectua prin următoarele tipuri de reacţii:

- reacţii de polimerizare
- reacţii de poliadiţie
- reacţii de policondensare
- reacţii de modificare chimică a polimerilor.

Scanned with OKEN Scanner

Denumirea polimerilor, cel mai frecvent, se face după sistemul de nomenclatură numit al unităţii monomerice, elaborat de I.U.P.A.C. în 1952. Potrivit acestui sistem denumirea compuşilor macromoleculari se face prin adăugarea prefixului „poli" la denumirea monomerului din care provine polimerul. Exemplu: polietilenă, polipropilenă, polistiren etc. Dacă numele monomerului este format din mai multe cuvinte atunci denumirea polimerului se scrie adăugând prefixul „poli" numelui monomerului intercalat între paranteze, exemplu: poli(acetat de vinil), poli(clorură de vinil) etc.

1.2. Sinteza compuşilor macromoleculari prin reacţii de polimerizare

1.2.1. Aspecte teoretice

1.2.1.1. Definiţii şi clasificări

Polimerizarea este reacţia înlănţuită de adiţie succesivă foarte rapidă la un centru activ a multor molecule de monomer având ca rezultat formarea polimerului.

După natura centrului activ polimerizările pot fi:

- homolitice - radicalice
- heterolitice - ionice (cationice sau anionice)
- coordinative (anioncoordinative sau cationcoordinative).

Până în prezent în practica industrială s-au impus în special polimerizările radicalice şi cele coordinative.

După numărul monomerilor care participă la proces se disting:

- homopolimerizare sau simplu polimerizare - polimerizarea unui singur monomer;
- copolimerizare - polimerizarea simultană a 2 monomeri numiţi comonomeri;
- terpolimerizare - polimerizarea simultană a 3 monomeri numiţi termonomeri.

Circa 80% din producţia de polimeri o constituie de fapt copolimerii, motiv pentru care copolimerizarea va fi studiată într-un capitol separat.

1.2.1.2. Mecanismul polimerizării radicalice

Polimerizarea radicalică se desfăşoară după un mecanism radicalic înlănţuit, care implică trei etape cinetice: iniţierea, propagarea şi transferul de radical şi în fine, terminarea sau întreruperea lanţului cinetic. Prin acest mecanism polimerizează în special monomerii ce conţin legături duble.

Scanned with OKEN Scanner

Iniţierea

Iniţierea constă în generarea în sistemul de reacţie a radicalilor liberi reactivi, care sunt transferaţi moleculelor de monomer. În esenţă iniţierea constă în transferul către monomer a unei energii echivalente cu cea a legăturilor π din legăturile duble. Acest transfer de energie se poate realiza pe cale pur fizică (când iniţierea poartă numele tipului de energie: fotoiniţiere, termoiniţiere, radioiniţiere, mecanoiniţiere etc.) sau chimică prin intermediul unor substanţe relativ instabile, care produc radicali activi numite iniţiatori. În acest caz iniţierea se numeşte chimică, iar în unele situaţii energia care produce radicalii este de natură pur chimică - vezi sistemele redox. Industrial se practică aproape în exclusivitate iniţierea chimică, motiv pentru care în continuare se va aborda numai acest tip de procese.

Iniţiatorii sunt substanţe relativ instabile care, sub acţiunea căldurii, (sau a altui tip de energie) se descompun formând radicali liberi activi.

După numărul funcţiilor chimice din molecula iniţiatorului capabile să se descompună la diferite temperaturi iniţiatorii pot fi: mono-, bi- sau polifuncţionali. În mod obişnuit se utilizează iniţiatori monofuncţionali. Principalele clase de iniţiatori monofuncţionali, reacţia şi temperaturile de descompunere sunt prezentate în tabelul 1.2.1.1.

Iniţiatorii nu prezintă selectivitate pentru un anume tip de monomer, fapt care determină ca alegerea acestora să se facă numai în funcţie de temperatura la care dorim şi este posibil să se desfăşoare polimerizarea. Energiile de activare ale reacţiei de descompunere a iniţiatorilor sunt de 100-175 KJ/mol.

O categorie specială de iniţiatori o constituie sistemele redox. Acestea sunt formate din cel puţin 2 substanţe - una cu caracter oxidant, iar cealaltă cu proprietăţi reducătoare. Ca oxidanţi se pot utiliza: apa oxigenată, hidroperoxizi, peroxizi, peracizi, peresteri etc. Cu rol reducător se folosesc: zaharuri, hidroxil-amine, sulfiţi, metabisulfiţi, tiosulfaţi, amine, săruri ale unor metale cu valenţă variabilă etc.

Sistemele redox au energii de activare mult mai mici ca ale iniţiatorilor, motiv pentru care pot fi utilizate spre a iniţia polimerizări chiar la temperaturi negative.

Exemple de utilizare precum şi mecanismele de acţiune ale unor sisteme redox se prezintă în paragraful 1.2.7.

În urma descompunerii iniţiatorilor sau a interacţiunii sistemelor reactante se formează radicali de iniţiator $(I^{\bullet})$, care iniţiază reacţia de polimerizare prin transferul electronului activat, moleculelor de monomer. Pentru exemplificare se consideră polimerizarea radicalică a etenei:

$$I^{\bullet} + CH_2 = CH_2 \dashrightarrow I\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Unele tipuri de iniţiatori, reacţia şi temperatura de descompunere

Tabelul 1.2.1.1.

Natura compusului	Reacţia de descompunere	Temperatura de descompunere (°C)
alchil peroxizi	$R-OO-R \dashrightarrow 2\ R-O^{\bullet}$	100-200
acil peroxizi	$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R \dashrightarrow 2R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^{\bullet}$	50-100
hidroperoxizi	$R-O-O-H \dashrightarrow R-O^{\bullet} + HO^{\bullet}$	80-150
azo compuşi	$R-N=N-R \dashrightarrow 2R^{\bullet} + N_2$	50-400
diazoaminoderivaţi	$Ar-NH-N=N-Ar \dashrightarrow ArNH + Ar^{\bullet} + N_2$	50-120
tetrazine	$R_2N-N=N-NR_2 \dashrightarrow 2R_2\dot{N} + N_2$	80-150
polisulfuri	$R-S-S-R \dashrightarrow 2R-S^{\bullet}$	80-150
compuşi organo-metalici	$R-Mt \dashrightarrow R^{\bullet} + \dot{M}t$	0-100
sisteme redox	oxidant + reducător ---- radicali	-

Propagarea

Propagarea creşterii radicalice a catenei se produce prin adiţia într-un timp foarte scurt a unui număr mare de molecule de monomer la radicalii primari de monomer şi are ca rezultat formarea macroradicalilor. Propagarea este puternic exotermă - circa 100 KJ/mol.

$$I-CH_2-\dot{C}H_2 + nCH_2 = CH_2 \dashrightarrow I-\left(CH_2-CH_2\right)_n-CH_2-\dot{C}H_2$$

Energia de activare a propagării (10-40 KJ/mol) este mult mai mică decât a iniţierii, fapt care explică viteza deosebit de mare cu care se produce propagarea.

Macroradicalii pot adiţiona noi molecule de monomer, dezvoltându-se, sau pot să oprească creşterea catenelor prin reacţiile de terminare sau întrerupere şi prin reacţiile de transfer de lanţ (cinetic).

Scanned with OKEN Scanner

Reacţii cu transfer de lanţ

Reacţiile cu transfer de lanţ sunt acelea în care electronul activat al unui macroradical ce devine moleculă, este transferat unui partener din sistem, care se transformă într-un nou tip de radical, cel mai adesea chimic activ, capabil să adiţioneze molecule de monomer formând alte tipuri de macroradicali. Se observă că reacţiile cu transfer de lanţ conservă continuitatea lanţului cinetic, dar sistează creşterea gradului de polimerizare a macroradicalilor prin formarea macromoleculelor care sunt chimic inactive în condiţiile reacţiei de polimerizare.

În principiu, în reacţiile de polimerizare sistemul reactant la un moment dat al evoluţiei sale este alcătuit din monomer, mediul de reacţie (solvent sau nesolvent), polimer, substanţe de adaos şi impurităţi.

La începutul procesului de polimerizare sistemul reactant va fi concentrat în monomer şi diluat în polimer, deci mai probabile vor fi reacţiile de transfer la monomer (M):

$$I-(CH_2-CH_2)_n-CH_2-\dot{C}H_2+CH_2=CH_2 \dashrightarrow I-(CH_2-CH_2)_n-CH_2-CH_3+\dot{C}H=CH_2$$

macromoleculă saturată — radical vinil

(1.2.1.-1)

$$I-(CH_2-CH_2)_n-CH_2-\dot{C}H_2+CH_2=CH_2 \dashrightarrow I-(CH_2-CH_2)_n-CH=CH_2+CH_3-\dot{C}H_2$$

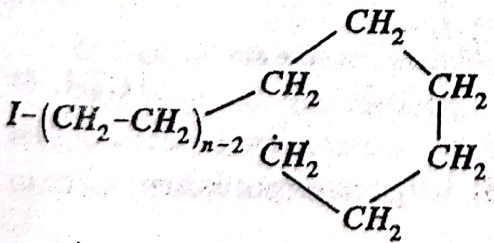
macromoleculă nesaturată — radical etil

(1.2.1.-2)

Spre sfârşitul procesului, când conversia este mare, concentraţia monomerului este mică, iar a polimerului este mare, predomină transferul către macromoleculele polimerului $(P-H)$:

$$I-(CH_2-CH_2)_n-CH_2-\dot{C}H_2+P-H \dashrightarrow I-(CH_2-CH_2)_n-CH_2-CH_3+\dot{P} \qquad (1.2.1.-3)$$

Acest transfer se poate produce şi intramolecular la al cincilea sau al şaselea atom de carbon de la capătul radicalic:



$$\dashrightarrow I-(CH_2-CH_2)_{n-2}\dot{C}H-(CH_2-)_4CH_3 \qquad (1.2.1.-4)$$

Această reacţie explică formarea macromoleculelor ramificate la capetele macrocatenelor, în timp ce reacţia 1.2.1. 3. justifică formarea macromoleculelor cu ramificaţii la mijlocul catenei.

În cazul când polimerizarea se desfăşoară în mediul unui solvent $(S-H)$ reacţia de

Scanned with OKEN Scanner

transfer la acesta, are o probabilitate mare (solventul este cca. 50% din sistemul reactant) care creşte cu conversia.

Transformarea poate fi simbolizată astfel:

$$I-(CH_2-CH_2)_n-CH_2-\dot{C}H_2+SH \dashrightarrow I-(CH_2-CH_2)_n-CH_2-CH_3 + \dot{S} \qquad (1.2.1.-5)$$

În acelaşi mod se pot simboliza reacţiile de transfer la substanţele special introduse în sistemul reactant, cum sunt regulatorii de catenă, regulatorii de masă moleculară etc.

O altă reacţie de transfer, dar cu însemnătate mai mică, este cea către iniţiator. În acest caz se formează macromolecule care au la ambele capete resturi de iniţitor:

$$I-(CH_2-CH_2-)_n CH_2-\dot{C}H_2+I_2 \dashrightarrow I(CH_2-CH_2-)_{n+1} I+\dot{I} \qquad (1.2.1.-6)$$

Toţi aceşti radicali proveniţi din reacţiile de transfer de lanţ cinetic trebuie să fie capabili să crească, consumând monomer, şi să conducă la noi macroradicali.

Reprezentarea globală a acestor procese de propagare pe noile tipuri de radicali se poate schematiza astfel:

$$\begin{array}{ll} M^{\bullet} & M-(CH_2-CH_2)_n-CH_2-CH_2^{\bullet} \\ P^{\bullet} \ \underline{+(n+1)CH_2=CH_2} & P-(CH_2-CH_2)_n-CH_2-CH_2^{\bullet} \\ S^{\bullet} & S-(CH_2-CH_2)_n-CH_2-CH_2^{\bullet} \\ I^{\bullet} & I-(CH_2-CH_2)_n-CH_2-CH_2^{\bullet} \end{array} \qquad (1.2.1.-7)$$

Toţi aceşti macroradicali se deosebesc între ei prin unităţile terminale şi prin gradele de polimerizare n. În continuare ei participă la reacţia de terminare.

Reacţii de terminare (întrerupere)

Reacţiile de terminare sunt acelea în care dispar speciile radicalice, concomitent cu terminarea dezvoltării macrocatenelor şi cu formarea macromoleculelor. În principal reacţiile de terminare sunt de 2 tipuri: recombinări ale macroradicalilor şi disproporţionări ale acestora:

$$I-(CH_2-CH_2-)_n CH_2-CH_2^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2-(CH_2-CH_2-)_n I \dashrightarrow$$
$$I-(CH_2-CH_2-)_{2n+2} I \text{ (recombinare)} \qquad (1.2.1.-8)$$

sau

$$I-(CH_2-CH_2-)_n CH_2-CH_3+I-(CH_2-CH_2-)_n CH=CH_2 \text{ (disproporţionare)}$$

Se observă că prin recombinare se obţin macromolecule cu grade de polimerizare duble.

Reacţiile de creştere se pot termina şi prin interacţiunea macroradicalilor cu substanţe special introduse în sistem ca regulatori de masă moleculară, stoperi sau inhibitori de polimerizare care conduc la macromolecule stabile şi radicali inactivi.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţiile de terminare au energii de activare mai mici de 10 KJ/mol.

Prin procesele transferului de lanţ şi ale terminării se formează macromolecule cu grade de polimerizare foarte diferite (de la simplu la dublu) saturate sau nesaturate la unul sau la ambele capete, unde se întâlnesc cel mai frecvent radicali de iniţiatori, dar şi de polimeri, solvenţi etc. Întreg acest divers ansamblu de indivizi chimici alcătuieşte polimerul numit polietilenă.

În mod analog reacţionează toţi monomerii vinilici $CH_2=CHX$, vinilidenici $CH_2=CX_2$ precum şi cei dienici.

1.2.1.3. Cinetica polimerizării radicalice

Pentru deducerea ecuaţiei de cinetică a polimerizării radicalice iniţiată cu iniţiatori se pleacă de la următoarele ecuaţii chimice (simplificate) şi cinetice:

Iniţierea:

$$I_2 \xrightarrow{kd} 2I^{\bullet} \qquad v_d = -\frac{d[I_2]}{dt} = 2k_d[I_2] \qquad (1.2.1.\text{-}9)$$

unde:

k_d - constanta vitezei de descompunere a iniţiatorului

v_d - viteza de descompunere; t - timpul;

I_2 - molecula de iniţiator.

S-a înmulţit cu 2 deoarece dintr-o moleculă de iniţiator monofuncţional rezultă 2 radicali.

$$I^{\bullet} + M \xrightarrow{k_i'} I\text{-}M_1^{\bullet} \qquad v_i = k_i'[I^{\bullet}][M] \qquad (1.2.1.\text{-}10)$$

unde:

k_i' - constanta vitezei de iniţiere (v_i); iar prin M s-a notat monomerul.

Deoarece nu toţi radicalii de iniţiator formaţi prin descompunerea acestora reacţionează cu monomerul, (o parte se recombină sau participă la alte reacţii) s-a introdus mărimea numită factor de eficinţă - f - definită prin raportul

$$f = \frac{v_i}{v_d} \qquad (1.2.1.\text{-}11)$$

de unde considerând şi ecuaţia 1.2.1.-9 rezultă:

$$v_i = f \cdot v_d = 2fk_d[I_2] = k_i[I_2] \qquad (1.2.1.\text{-}12)$$

unde $k_i = 2fk_d$

Scanned with OKEN Scanner

Propagarea

$$I\text{-}M_1^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{p1}} I\text{-}M\text{-}M^{\bullet} \qquad v_1 = k_{p1}\left[IM_1^{\bullet}\right][M]$$

$$I\text{-}M\text{-}M^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{p2}} I\text{-}(M)_2\text{-}M^{\bullet} \qquad v_2 = k_{p2}\left[IM_2^{\bullet}\right][M]$$

$$I\text{-}(M)_2\text{-}M^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{p3}} I\text{-}(M)_3\text{-}M^{\bullet} \qquad v_3 = k_{p3}\left[I\text{-}(M)_2\text{-}M^{\bullet}\right][M]$$

$$I\text{-}(M)_{n-1}\text{-}M^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{pn}} I\text{-}(M)_n\text{-}M^{\bullet} \qquad v_n = k_{pn}\left[I\text{-}(M)_{n-1}\text{-}M^{\bullet}\right][M]$$

Viteza totală de consum a monomerului pentru creşterea macroradicalilor va fi suma vitezelor fiecărui act elementar al creşterii

$$v_p = \sum_{n=1}^{n} v_{np} = \sum_{n=1}^{n} k_{np}\left[I\text{-}(M)_{n-1}\text{-}M^{\bullet}\right][M] \qquad (1.2.1.\text{-}13)$$

unde:

v_p - viteza totală de propagare

k_{np} - constanta vitezei de propagare în treapta n corespunzătoare reactivităţii macroradicalului cu gradul de polimerizare n.

Pentru a rezolva ecuaţia 1.2.1.-13 trebuie cunoscute toate mărimile din membrul 2 în fiecare treaptă, dar acest fapt este practic imposibil, motiv pentru care, în vederea găsirii unei ecuaţii cinetice utilizabile, s-au acceptat următoarele ipoteze simplificatoare:

1. Toate reacţiile sunt ireversibile;
2. Monomerul se consumă numai în reacţiile de propagare;
3. Macroradicalii formaţi din acelaşi monomer, indiferent de mărimea lor au aceeaşi reactivitate;
4. Concentraţia macroradicalilor este staţionară;
5. Se neglijează reacţiile de terminare prin intermediul moleculelor sau radicalilor de iniţiator.

Potrivit ipotezei 2 monomerul se consumă numai la reacţii de propagare, a căror cinetică este ilustrată de ecuaţia 1.2.1.-13, deci viteza reacţiilor de propagare poate fi asimilată vitezei de polimerizare (V).

$$V = v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p\left[M_n^{\bullet}\right][M] \qquad (1.2.1.\text{-}14)$$

Utilizând ipoteza 3 rezultă:

$K_{1p} = k_{2p} = k_{3p} = + \ldots = k_p$, iar deoarece toţi macroradicalii au aceeaşi reactivitate, indiferent de mărimea lor, aceştia au fost simbolizaţi prin $M_n^{\bullet}$.

Scanned with OKEN Scanner

Terminarea (întreruperea)

Prin recombinare

$$M_n^{\bullet} + M_n^{\bullet} \xrightarrow{k_{tr}} M_n - M_n \qquad v_{tr} = k_{tr}\left[M_n^{\bullet}\right]^2 \tag{1.2.1.-15}$$

Prin disproporţionare

$$M_n^{\bullet} + M_n^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}} M_n + M_n \qquad v_{td} = k_{td}\left[M_n^{\bullet}\right]^2 \tag{1.2.1.-16}$$

Sumând, se obţine viteza de terminare:

$$v_t = (k_{td} + k_{tr})\left[M_n^{\bullet}\right]^2 = k_t\left[M_n^{\bullet}\right]^2 \tag{1.2.1.-17}$$

Pentru a explicita concentraţia macroradicalilor din relaţia (1.2.1.-15) în funcţie de mărimi uşor măsurabile se apelează la ipoteza 4 potrivit căreia

$$\frac{d[M^{\bullet}]}{dt} = 0$$

dar pentru ca această condiţie să fie reală trebuie ca viteza cu care se formează radicalii în sistem să fie egală cu cea de dispariţie a lor, deci:

$$v_i = v_t \text{ sau } v_i = k_t\left[M_n^{\bullet}\right]^2 \text{ de unde}$$

$$\left[M_n^{\bullet}\right] = \left(\frac{v_i}{k_t}\right)^{0,5}$$

care înlocuită în ecuaţia 1.2.1.-14 conduce la expresia generală a vitezei polimerizării radicalice.

$$V = k_p\left(\frac{v_i}{k_t}\right)^{0,5}[M] \tag{1.2.1.-18}$$

Această expresie se particularizează în funcţie de modul în care se realizează iniţierea.

În cazul iniţierii cu iniţiatori s-a explicitat (1.2.1.-12) expresia vitezei de iniţiere şi prin urmare viteza de polimerizare va fi definită de relaţia:

$$V = k_p\left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{0,5}[I_2]^{0,5}[M] = -\frac{d[M]}{dt} \tag{1.2.1.-19}$$

Când iniţierea se realizează termic

$v_i = k_i[M]^2$ iar expresia vitezei de polimerizare devine:

$$V = k_p\left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{0,5}[M]^2 \tag{1.2.1.-20}$$

Pentru sisteme redox $v_i = k_i[ox][red]$

$[ox]$ - oxidant; $[red]$ - reducător şi

nr. 151794

Scanned with OKEN Scanner

$$V = k_p\left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{0,5}[ox]^{0,5}[red]^{0,5}[M] \qquad (1.2.1.-21)$$

După cum se observă viteza de polimerizare este proporţională cu concentraţiile speciilor iniţiatoare şi cu a monomerului.

În expresia vitezei de polimerizare nu se regăsesc partenerii reacţiilor de transfer deoarece ipoteza simplificatoare 2 îi elimină (v.1.2.2., 1.2.3., 1.2.5., 1.2.6. şi 1.2.7.).

1.2.1.4. Lungimea lanţului cinetic şi gradul de polimerizare

Lungimea lanţului cinetic (ν) se defineşte ca fiind numărul de molecule de monomer care se consumă de către fiecare radical monomeric generat prin iniţiere. El se poate calcula din date cinetice prin raportarea vitezei de propagare la viteza de iniţiere, sau la cea de terminare prin disproporţionare;

$$\nu = \frac{v_p}{v_{td}} \qquad (1.2.1.-22)$$

În cazul terminării prin recombinare:

$$\nu = \frac{v_p}{0,5v_{tr}} \qquad (1.2.1.-23)$$

Gradul mediu de polimerizare este egal cu raportul dintre numărul de molecule de monomer care se găsesc, după o durată de polimerizare, încatenate, în macrocatene şi numărul de macrocatene formate. Se observă că în absenţa reacţiilor de transfer de lanţ $\overline{GP} = \nu$, dar în practică, cu deosebire când polimerizarea se efectuează în soluţie şi când conversia este mare, nu se pot neglija transferurile de lanţ la monomer, polimer, şi solvent şi drept urmare $\overline{GP}$ va fi definit de relaţia:

$$\overline{GP} = \frac{v_p}{v_t + v_{tr}} \qquad (1.2.1.-24)$$

unde:

v_p - viteza de propagare;

v_t - viteza de terminare;

v_{tr} - suma vitezelor de transfer de lanţ.

Se consideră că din totalul macroradicalilor care se inactivează fracţiunea x se termină prin disproporţionare, iar fracţiunea 1-x se recombină. Definind vitezele reacţiilor de transfer la monomer, la solvent şi la polimer prin relaţiile de mai jos atunci:

Scanned with OKEN Scanner

$$M_n^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{trm}} M_n + M^{\bullet} \qquad v_{trm} = k_{trm}\left[M_n^{\bullet}\right][M]$$

$$M_n^{\bullet} + S \xrightarrow{k_{trs}} M_n + S^{\bullet} \qquad v_{trs} = k_{trs}[S]\left[M_n^{\bullet}\right]$$

$$M_n^{\bullet} + P \xrightarrow{k_{trp}} M_n + P^{\bullet} \qquad v_{trp} = k_{trp}\left[M_n^{\bullet}\right][P]$$

expresia gradului mediu de polimerizare devine:

$$\overline{GP} = \frac{k_p\left[M_n^{\bullet}\right][M]}{0{,}5(1-x)k_t\left[M_n^{\bullet}\right]^2 + xk_t\left[M_n^{\bullet}\right]^2 + k_{trm}\left[M_n^{\bullet}\right][M] + k_{trs}\left[M_n^{\bullet}\right][S] + k_{trp}\left[M_n^{\bullet}\right][P]}$$

Având în vedere că viteza de propagare este, prin ipoteză, egală cu viteza de polimerizare se poate explicita $\left[M_n^{\bullet}\right]$

$$V = v_p = k_p\left[M_n^{\bullet}\right][M] \dashrightarrow \left[M_n^{\bullet}\right] = \frac{V}{k_p[M]}$$

care, fiind înlocuită în expresia gradului mediu de polimerizare şi făcând inversul acestuia, se obţine:

$$\frac{1}{\overline{GP}} = \frac{0{,}5(1+x)k_t}{k_p^2}\cdot\frac{V}{[M]^2} + C_M + C_P\frac{[S]}{[M]} + C_P\frac{[P]}{[M]} \qquad (1.2.1.\text{-}25)$$

în care C_M, C_S şi C_P sunt constante de transfer la monomer, solvent şi respectiv polimer definite prin reacţiile:

$$C_M = \frac{k_{trm}}{k_p}; \qquad C_S = \frac{k_{trs}}{k_p}; \qquad C_P = \frac{k_{trp}}{k_p}$$

Ecuaţiile 1.2.1.-25 poate fi scrisă:

$$\frac{1}{\overline{GP}} = \frac{1}{\overline{GP_o}} + C_M + C_S\frac{[S]}{[M]} + C_P\frac{[P]}{[M]} \qquad (1.2.1.\text{-}26)$$

în care prin $\overline{GP_o}$ s-a notat gradul mediu de polimerizare ce s-ar obţine în absenţa oricărei reacţii de transfer.

Ecuaţia 1.2.1.-25 stabileşte o corelaţie între gradul mediu numeric de polimerizare şi viteza de polimerizare prin intermediul constantelor de transfer de lanţ şi concentraţiilor indivizilor chimici preponderenţi ai sistemului reactant (v.1.2.3.).

Ecuaţia se verifică riguros numai până la conversii de 10-15% sau chiar mai mari dacă vâscozitatea sistemului este mică. Dacă vâscozitatea sistemului este mare, atunci datele experimentale nu mai verifică ecuaţia 1.2.1.-25. Aceasta deoarece datorită difuziei întârziate, creşte concentraţia macroradicalilor din sistem, fapt ce determină creşterea vitezei de reacţie (autoaccelerare), a cărei curbă ia aspectul literei S. Acest proces de autoaccelerare se mai numeşte efect Tromsdorff.

Scanned with OKEN Scanner

1.2.1.5. Tehnici de polimerizare

În funcţie de populaţia sistemului reactant, de evoluţia acestuia de la starea iniţială la cea finală şi de modul de separare a polimerului din masa de reacţie, se disting următoarele tehnici sau metode de polimerizare:

- polimerizare în masă
- polimerizare în soluţie
- polimerizare în suspensie
- polimerizare în emulsie.

Polimerizarea în masă este tehnica în care sistemul reactant este alcătuit iniţial numai din monomer şi iniţiator. Prin încălzire se declanşează polimerizarea. Dacă polimerul este solubil în monomerul propriu, atunci soluţia care se formează devine din ce în ce mai vâscoasă, iar efectul Tromsdorff se accentuează. Regimul hidrodinamic se realizează dificil, la fel ca şi eliminarea căldurii de reacţie, motive care cauzează obţinerea unor polimeri cu o mare polidispersitate a maselor moleculare. În final, în reactor se obţine un polimer topit care se extrude şi se granulează (polistiren) (v.1.2.6).

Dacă polimerul nu este solubil în monomerul propriu (P.V.C.) atunci el precipită pe măsură ce se formează. În final se obţine o pulbere de polimer.

Instalaţiile de sinteză sunt simple. Se obţin polimeri puri (lipsiţi de substanţe de adaos). Ei au o largă polidispersitate a maselor moleculare, fapt ce le diminuează indicii fizico-mecanici. Spre a elimina unele dezavantaje se practică o altă tehnică de polimerizare.

Polimerizarea în soluţie este o metodă de polimerizare în care sistemul iniţial este alcătuit din monomer, iniţiator şi solvent pentru aceştia. Sistemul reactant în soluţie poate parcurge una din următoarele căi:

a) Polimerul care se formează este solubil în solvent. În acest caz polimerizarea se numeşte homofazică, iar metoda este o polimerizare în soluţie prin varianta lacului, deoarece în final se obţine o soluţie de polimer în solvent care poate fi utilizată drept lac. În cazul că se doreşte separarea polimerului de solvent, se poate proceda la precipitarea polimerului prin adaos de nesolvent sau se evaporă solventul. Solventul sau amestecul solvent + nesolvent se separă, se purifică şi apoi se recirculă.

b) Polimerul este insolubil în solvent. Polimerizarea se numeşte heterofazică, iar metoda poartă numele de polimerizare în soluţie prin varianta precipitantă. Polimerul care rezultă se separă de solvent prin filtrare. Solventul după purificare se recirculă.

Sub aspect cinetic polimerizarea homofazică este descrisă mai exact de ecuaţiile clasice decât cea heterofazică, unde abaterile sunt semnificative.

Utilizarea solvenţilor ca medii de reacţie asigură obţinerea unor polimeri cu polidispersitate a maselor moleculare redusă şi permite un bun control al regimurilor termice şi hidrodinamice, dar presupune pentru aceeaşi capacitate de producţie instalaţii mai voluminoase şi mai pretenţioase pentru a înlătura neajunsurile datorate volatilităţii.

Scanned with OKEN Scanner

imflamabilităţii şi toxicităţii solvenţilor. Instalaţiile de polimerizare trebuie să fie prevăzute cu secţii anexe pentru recuperarea, purificarea şi reciclarea solvenţilor. În numeroase cazuri solventul nu este inert în raport cu sistemul reactant participând la reacţii cu transfer de lanţ, micşorând, pe această cale, masa moleculară medie a polimerului. În cazul când fragmente din molecula solventului se regăsesc la capetele catenelor macromoleculare procesul se numeşte telomerizare (v.1.2.3.).

Polimerizarea în suspensie se realizează prin dispersare sub formă de picături cu diametrul de 0,1 - 3 mm a soluţiei de iniţiator în monomer într-un mediu de dispersie care cel mai frecvent şi convenabil este apa, dar poate să fie şi un compus organic. Dispersarea se realizează prin agitare. Picăturile de monomer se mai numesc perle sau microblocuri. Polimerizarea este iniţiată şi se produce în interiorul lor. În evoluţia sistemului de la picătura de monomer la perla de polimer, acesta parcurge mai întâi stadiul de polimer solvit în monomerul propriu (dacă este solubil), iar apoi de monomer solvit în polimerul propriu (polimer umflat). În special în primul stadiu, la concentraţii mari de polimer în monomer, este posibil ca prin ciocnire (contactare) să se producă lipirea perlelor. Acest proces de lipire şi aglomerare a perlelor se numeşte coalescenţă.

Pentru a împiedica apariţia coalescenţei, în sistem se introduc coloizi de protecţie numiţi stabilizatori de suspensie. Au acest rol substanţe macromoleculare ca: derivaţii de celuloză solubili în apă, poli (alcoolul vinilic), amidonul, gelatina, poliacrilamida etc. Aceste substanţe prin grupele hidrofile sunt solubile în apă, iar prin cele hidrofobe, în monomer, astfel că realizează la suprafaţa perlelor un film protector împotriva coalescenţei.

În acelaşi scop se pot utiliza pulberi anorganice solubile sau insolubile în apă ca: talcul, caolinul, oxalatul de calciu, persulfatul de potasiu, hidroxidul de aluminiu etc. Mecanismul stabilizării acestora este diferit de al compuşilor macromoleculari. Se admite că particulele de stabilizator de dimensiuni mici şi uniforme se interpun fizic între picăturile de monomer.

Un stabilizator este eficient dacă suspensia de polimer formată nu se decantează datorită diferenţelor de densitate a fazei de dispersie şi a celei dispersate.

Această tehnică înlătură dezavantajele polimerizării în masă, deşi se aseamănă foarte mult cu ea şi în plus creează disponibilităţi pentru obţinerea unor perle de polimer cu dimensiuni strict controlate. Singurul dezavantaj al tehnologiei este faptul că produce polimeri contaminaţi cu molecule de stabilizator, deşi adesea în fluxul tehnologic este o fază specială de decontaminare şi spălare a perlelor. Contaminarea este nedorită deoarece instabilizează chimic polimerul.

Polimerizarea în emulsie se produce într-un sistem format din emulsia monomerului într-un lichid (apa) în care se află solviţi emulgatorii, iniţiatorii, regulatorii de tensiune superficială, de ***pH***, de masă moleculară, plasificanţii etc.

Emulgatorii sunt substanţe tensioactive formate din catene hidrocarbonate (hidrofobe) şi grupări hidrofile ionizabile sau nu. În funcţie de grupările hidrofile.

Scanned with OKEN Scanner

emulgatorii pot fi anionici (săpunuri, alchil sau aril sulfonaţi sau sulfaţi etc.) cationici (săruri de amoniu) şi neionici (poli-(alcoolul vinilic), derivaţi celulozici etc.). În soluţii apoase emulgatorii sunt dizolvaţi. Crescând concentraţia emulgatorului, la un moment dat, cresc în salt densitatea, vâscozitatea soluţiei şi alte mărimi. Concentraţia la care se produce acest fenomen se numeşte concentraţie critică micelară şi corespunde stadiului în care toate moleculele de emulgator dizolvate în apă se agregă sub formă de micele lamelare sau sferice. La polimerizările în emulsie concentraţia emulgatorilor trebuie să fie mai mare decât cea critică micelară.

După formarea soluţiei de emulgator, regulatori de tensiune superficială şi de ***pH***, în sistem, sub agitare energică, se adaugă monomerul. Acesta se dispersează în particule cu diametrul de ordinul micronilor. O parte din monomer se solvă în apă şi apoi pătrunde în interioul micelelor.

Iniţiatorii sunt insolubili în monomer, dar solubili în apă (hidroperoxizi, sisteme redox). Radicalii de monomer pătrund în micele unde declanşează polimerizarea care continuă pe seama monomerului ce difuzează în micele.

În final, se obţine o dispersie coloidală a polimerului numită latex. Latexurile se pot utiliza direct ca adezivi sau apreturi, sau pot fi şarjate cu diferite substanţe de adaos ca plastifianţi şi/sau negru de fum (în tehnologia cauciucului sau a Vinaromului - latexuri acrilice). În fine, latexurile pot fi coagulate fizic (termic la cald sau la frig) sau chimic prin adăugarea unor agenţi de ecremare (*NaCl*) şi destabilizare (acizi). Recuperarea polimerilor din latexuri se poate face şi prin atomizare (PVC).

Polimerii obţinuţi pe această cale au mase moleculare foarte mari cu o polidispersitate restrânsă, dar prezintă o instabilitate chimică mai mare decât cei obţinuţi prin tehnica în suspensie deoarece sunt mult mai contaminaţi.

În cazul polimerizării în emulsie viteza de polimerizare depinde şi de concentraţia emulgatorului.

1.2.2. Determinarea expresiei cineticii polimerizării în soluţie a acetatului de vinil şi a influenţei cinetice a concentraţiei iniţiatorului

Introducere

Cunoaşterea completă a ecuaţiei cinetice a unui proces de polimerizare are o importanţă majoră în abordarea modelării şi optimizării procesului. Una din posibilităţile mai lesnicioase de determinare a cineticii polimerizării radicalice constituie obiectul acestei lucrări.

Scanned with OKEN Scanner

Aspecte teoretice

Ecuaţia cinetică a proceselor de polimerizare radicalică în prezenţă de iniţiatori(1.2.1.-19) este:

$$V = k_p\left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{0,5}[I_2]^{0,5}[M]$$

Admiţând că, la conversii relativ mici (10-15%), concentraţia iniţiatorului nu variază şi este egală cu cea iniţială, ea se poate comasa cu celelalte constante sub forma unei singure constante de viteză k;

$$V = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{d[\text{Polimer}]}{dt} = k[M] \qquad (1.2.2.-1)$$

Deci viteza de polimerizare poate fi măsurată prin cantitatea de monomer nereacţionată sau de polimer formată la un timp oarecare al reacţiei (t).

Separând variabilele şi integrând se găseşte:

$$\ln\frac{[M]_o}{[M]} = kt \qquad (1.2.2.-2)$$

care mai poate fi scrisă astfel:

$$\ln[M] + kt = \ln[M]o \qquad (1.2.2.-3)$$

unde $[M]_o$ este concentraţia monomerului la $t = 0$.

Ecuaţia 1.2.2.-3, în coordonatele $\ln[M]$ şi t, este o dreaptă.

Efectuând mai multe determinări se poate trasa dreapta, din a cărei pantă se calculează valoarea constantei de viteză.

Determinarea cantităţii de monomer nereacţionat se poate face prin:

- metoda gravimetrică; constă în separarea şi cântărirea polimerului format
- măsurarea indicelui de refracţie a unor amestecuri reactante la diverşi timpi
- determinarea vâscozimetrică a concentraţiei polimerului.

În acelaşi scop, se practică metode bazate pe volumul sistemului reactant, activitatea optică, polarizarea magnetică, presiunea de vapori etc.

Scopul lucrării: determinarea constantei vitezei de polimerizare şi stabilirea influenţei concentraţiei asupra vitezei de reacţie prin măsurarea indicelui de refracţie.

Modul de lucru

Determinarea vitezei de polimerizare a acetatului de vinil în soluţie, prin variaţia indicelui de refracţie, se bazează pe faptul că soluţia de monomer şi soluţiile de monomer şi polimer au indici de refracţie diferiţi (n_D). Prin urmare, modificarea lui n_D în timp, poate permite evaluarea gradului de transformare a monomerului în polimer, conversia în produse de reacţie la un anumit stadiu al procesului.

La o temperatură dată şi pentru o concentraţie a iniţiatorului, se vor lua cel puţin 5 probe.

Scanned with OKEN Scanner

Trasarea curbei etalon

Pentru efectuarea comodă a calculelor se va trasa curba etalon în coordonatele: concentraţia monomerului netransformat - indice de refracţie. În intervalul 100-80% monomer se vor determina 5-6 puncte luând în consideraţie şi extremele.

Obţinerea punctelor de pe curba etalon se realizează amestecând solvent (toluen sau benzen) cu acetat, respectiv poli (acetat de vinil) în proporţiile date în tabel, în flacoane cotate de 25 sau 50 ml.

Acetat de vinil neracţionat	%	100	96	92	88	84	80
	mol/l	1,200	1,152	1,104	1,056	1,008	0,960
Poli(acetat de vinil)	%	0	4	8	12	16	20
	mol/l	0	0,048	0,096	0,144	0,192	0,240

Cifrele din tabel sunt orientative. La balanţa analitică nu se va putea cântări exact cantitatea de polimer specificată în tabel. De aceea pe baza cantităţii de poli(acetat de vinil) cântărită se va recalcula cantitatea de monomer, ce trebuie adăugată amestecului cu ajutorul micropipetei. Oricum cantităţile cântărite nu trebuie să fie mult diferite de cele prezentate în tabel.

Schema constructivă a refractometrului Abbé şi funcţionarea lui

Lichidul de cercetat se pune sub forma unei picături pe o prismă de sticlă. Pentru a împiedica curgerea sau evaporarea componentelor amestecului, lichidul est reţinut de o contraprismă cu suprafaţa mată. Luneta de observaţie este fixă, rotindu-se ansamblul prismă-contraprismă. Pentru a putea determina indicele de refracţie la diferite temperaturi, prisma şi contraprisma sunt prevăzute cu posibilităţi de termostatare. Dacă se lucrează în lumină albă, zona de demarcaţie lumină-întuneric din câmpul lunetei nu este netă, prezentând o serie de irizaţii în culorile spectrului care se pot elimina cu ajutorul unui compensator.

Instrucţiuni de utilizare

- se desfac prismele;
- se verifică starea lor de curăţenie;
- pe prisma de jos se pun 2-3 picături de probă;
- se apropie cu grijă şi se prind prismele. Excesul de lichid se va elimina prin orificiul existent din construcţia aparatului;
- se orientează oglinda astfel încât fasciculul luminos să cadă pe prismă;
- privind prin ocularul drept se roteşte butonul din stânga jos până apare jumătate din câmp luminos şi jumătate din câmp întunecat. Se aduce linia de demarcaţie a celor două câmpuri la întretăierea reticulelor;

Scanned with OKEN Scanner

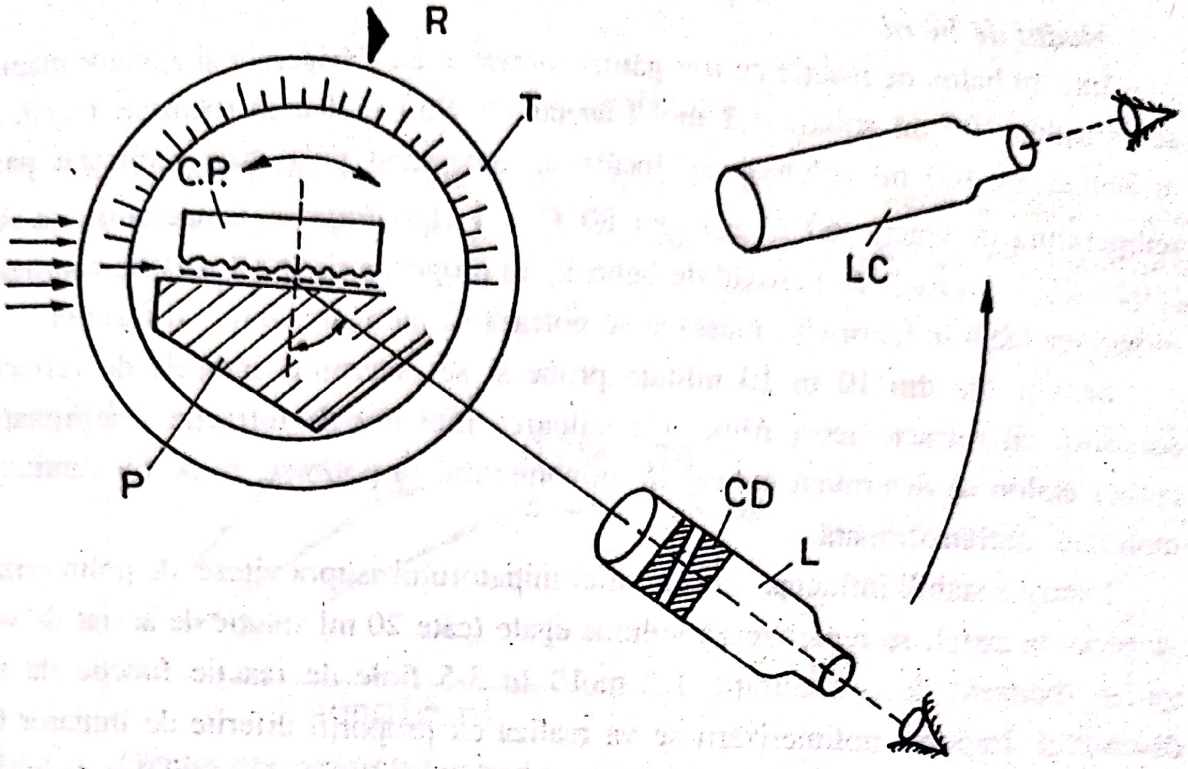


Fig.1.2.2.-1. *Schema constructivă a refractometrului Abbé şi funcţionarea lui. P - prismă ; CP - contra-prismă; T - tambur gradat; R - reper; L - lunetă; CD - compensator de dispersie; LC - poziţia lunetei în momentul citirii.*

- cu butonul din dreapta(compensatorul) se manevrează până când linia de demarcaţie devine netă;

- dacă este nevoie, se aduce din nou, cu butonul din stânga linia de demarcaţie la centru;

- prin ocularul din stânga se citeşte n_D (indice de refracţie) la temperatura de lucru;

- pentru a face vizibilă cifra n_D (indicele de refracţie) se roteşte convenabil oglinda mică din partea superioară a aparatului, a cărei precizie este 0,001 unităţi.

Materiale şi aparatură

Materiale

- Acetat de vinil distilat
- Benzen, reactiv p.a.
- Toulen, reactiv p.a.
- Peroxid de benzoil recristalizat
- Acetonă

Aparatura

- Balon cu 3 gâturi, 250 ml
- Refrigerent ascendent
- Agitator magnetic
- Baie termostat
- Termometru
- Pipete, 1 ml, 2 ml.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru

Într-un balon de reacţie cu trei gâturi, prevăzut cu refrigerent şi agitator magnetic, se introduc 100 ml soluţie 1,2 mol/l acetat de vinil în toulen (benzen) (- 10, 32 g monomer în 100 ml soluţie). Se încălzeşte amestecul pe o baie termostat până la temperatura de reacţie $60°C \pm 1$ sau $80°C \pm 1$. La atingerea temperaturii se adaugă 0,02 g (8,53 m mol) de peroxid de benzoil, în proporţie de 0,2% faţă de cantitatea de monomer luată în lucru (%, masă) şi se notează ca moment „zero" al reacţiei.

Se vor lua din 10 în 10 minute probe şi se determină indicele de refracţie al soluţiilor cu refractometru Abbé. Cu valoarea indicilor de refracţie determinaţi şi a curbei etalon se determină conversia monomerului în polimer, respectiv cantitatea de monomer netransformată.

Pentru a stabili influenţa concentraţiei iniţiatorului asupra vitezei de polimerizare se va proceda astfel: se repartizează volume egale (câte 20 ml soluţie de acetat de vinil în toulen (benzen) de concentraţie 1,2 mol/l în 3-5 fiole de reacţie funcţie de timpul disponibil. Iniţierea polimerizării se va realiza cu proporţii diferite de iniţiator 0,1%; 0,2%; 0,3%; 0,4% şi 0,5% (% masă) peroxid de benoil faţă de cantitatea de monomer luată în lucru.

La intervale de timp egale (din 10 în 10 minute) se extrag cu pipeta probe cărora li se determină indicele de refracţie. Folosind curba de etalonare se va determina variaţia conversiei în timp pentru diverse concentraţii de iniţiator. În timpul reacţiilor se urmăreşte să nu se depăşească conversia de 10-15%.

Prelucrarea datelor

În vederea calculării constantei de polimerizare pe baza valorilor concentraţiilor monomerului nereacţionat la diverşi timpi, se trasează graficul $\ln[M] = f(t)$. Dacă punctele se aşează aproximativ pe o dreaptă atunci înseamnă că viteza de reacţie depinde de puterea unu a concentraţiei monomerului şi deci mecanismul propus pentru polimerizare este corect. În acest caz din pantă se calculează valoarea constantei k (ecuaţia 1.2.2.-3).

Dacă punctele sunt mult dispersate faţă de o dreaptă atunci, cu ecuaţia menţionată şi cu valorile concentraţiilor monomerului şi ale timpului cunoscute, se calculează k pentru fiecare din cele cinci determinări, apoi se calculează valoarea medie a lui k cu

Scanned with OKEN Scanner

$$\frac{\sum_{i=1}^{5} k_i}{5} = k \ (mol/l \cdot min)$$

Pentru a vizualiza influenţa concentraţiei iniţiatorului asupra vitezei de reacţie se vor trasa curbele de variaţie a ln[Polimer] = $f(t)$ pentru diverse concentraţii ale iniţiatorului pe acelaşi grafic (fig. 1.2.2.-2). Se vor comenta rezultatele.

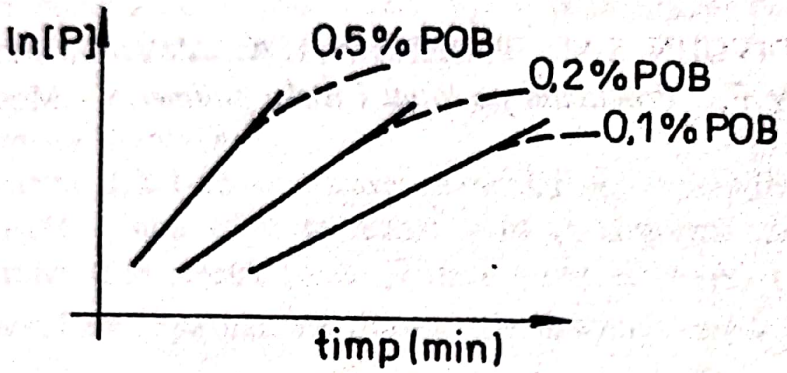


Fig. 1.2.2.-2. *Influenţa concentraţiei iniţiatorului asupra vitezei de polimerizare.*

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

1. BAMFORD, C.H., TIPPER, C.H., - *Comprehensive Chemical Kinetics, vol.14A, Free Radical polymerization* - Elsevier Sci.Publ.Co., Amsterdam, 1976.
2. PALEEV, O.A., ZUBOV, V.P. - *Metodiceskie razvabotki k practices-kum rabotam po sintezu vysokomolekuliarnîh soedinenii* - M., „izd-vo MGU", 1971, p.64-71.
3. KUZUTSOV, E.V., DIVGUN, S.M., BUDARINA, L.A., AVVAKUMOVA, N.I., KURENKOV, V.F. - *Practicum po himii i fizike polimerov* - Moskva, „Izd-va Himia" 1977.

Scanned with OKEN Scanner

1.2.3. Determinarea valorii constantei de transfer către solvent la polimerizarea stirenului în CCl_4

Introducere

Solvenţii utilizaţi la polimerizarea în soluţie pot fi relativ inerţi în raport cu sistemul reactant sau pot participa la reacţii de transfer de lanţ. În cel de al doilea caz ei determină obţinerea unor polimeri cu mase moleculare relativ mai mici. Variind raportul monomer/solvent se poate varia masa moleculară a polimerului. Se pot obţine polimeri cu mase moleculare, respectiv cu grade de polimerizare dorite dacă se cunoşte valoarea constantei de transfer către solvent.

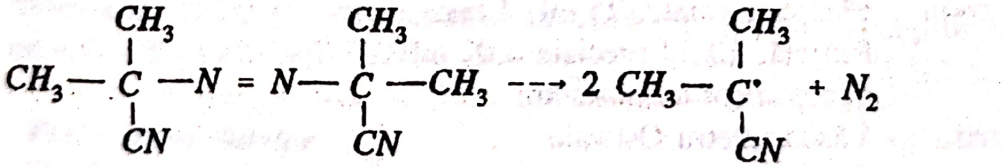
Aspecte teoretice

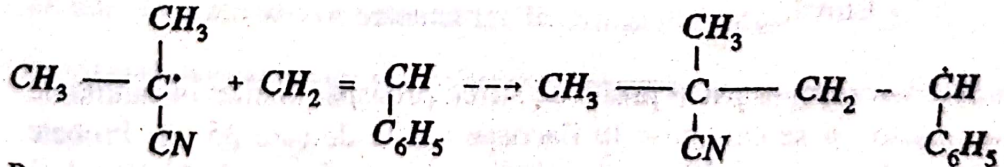
Ecuaţia 1.2.1-26 se poate particulariza - simplifica - pentru cazurile când polimerizările sunt conduse numai până la conversii de 10-15%, când concetraţia polimerului este relativ mică şi deci termenul respectiv poate fi neglijat şi dacă monomerul are capacitate de autotransfer nesemnificativă $(C_M \approx 0)$ atunci ea devine:

$$\frac{1}{\overline{GP}} = \frac{1}{\overline{GP}_o} + C_S\frac{[S]}{[M]} \qquad (1.2.3.\text{-}1).$$

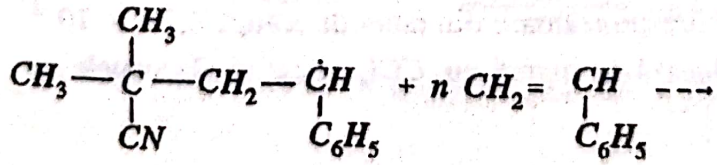
Din această relaţie se poate determina experimental $\overline{GP}$, $[S]$ şi $[M]$ rămânând ca necunoscute $1/\overline{GP_0}$ şi C_S. Acestea se pot determina grafo-analitic, cunoscând că $1/\overline{GP} = f([S]/[M])$ este o dreaptă cu panta C_S şi cu ordonata de origine $1/\overline{GP}_o$.

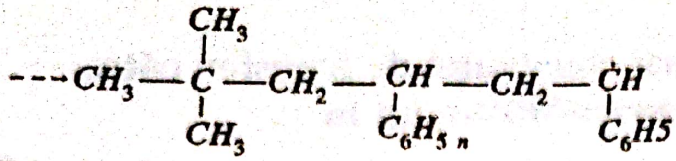
Condiţiile particularizării ecuaţiei 1.2.1.-26 la ecuaţia 1.2.3.-1 sunt îndeplinite de polimerizarea stirenului în CCl_4 în prezenţă de azo-izobutironitril (*AIBN*) când au loc reacţiile:



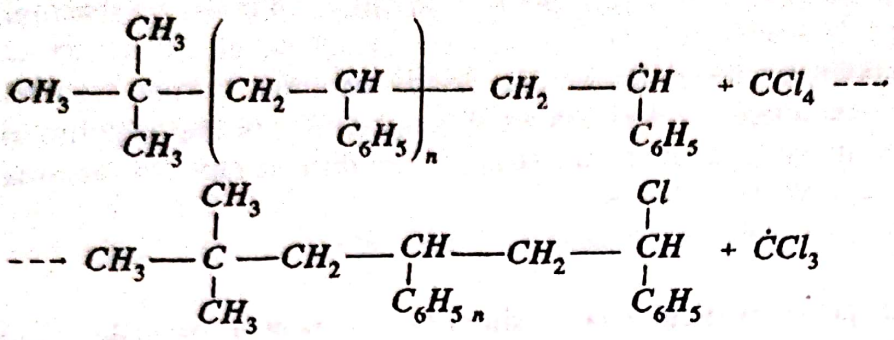


Propagarea

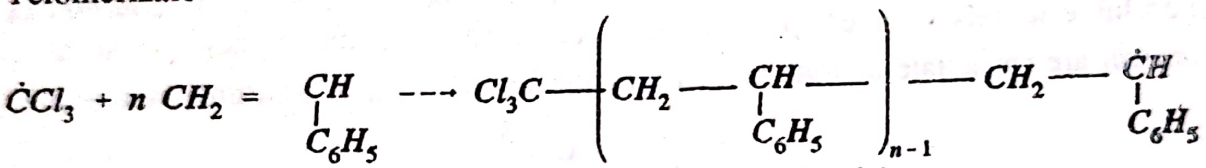




Transferul de lanţ



Telomerizare



Terminarea se produce după mecanismul general (v.1.2.1.2.).

Scopul lucrării: În laborator se va stabili valoarea constantei de transfer către solvent pentru polimerizarea stirenului în tetraclorură de carbon (CCl_4).

Materiale şi aparatură

Materiale	*Aparatură*
- Stiren distilat	- Fiole de reacţie cu dop rodat, 80-100 ml, 4 buc.
- Tetraclorură de carbon (reactiv p.a.)	- Flacoane cotate, 25 ml, 4 buc.
	- Biuretă, 10 ml precizie 0,02 ml
- Metanol	- Echipament termostatare
- Azobisizobutironitril (cristalizat)	- Vâscozimetru Ostwald
	- Etuvă.

Modul de lucru: Se vor măsura patru probe de stiren proaspăt distilat în cantităţile indicate în tabelul de mai jos şi se cântăresc în flacoane cotate de câte 25 ml. Probele se pot măsura şi volumetric cu o micropipetă. Dintr-o biuretă fin gradată (10 ml şi precizie 0,02 ml) se adaugă cantităţile corespunzătoare din tabel de soluţie $7,38 \times 10^{-2}$ molar *AIBN* în CCl_4. Soluţiile se diluează la marcă cu CCl_4 uscat şi flacoanele se cântăresc.

Scanned with OKEN Scanner

Se transferă conţinutul flacoanelor cotate în fiolele de polimerizare cu dop rodat care se plasează într-un termostat menţinut la $60°C$. După aproximativ 3 ore, polistirenul se precipită turnând sub agitare soluţiile peste câte 250 ml metanol.

Cantităţile de stiren şi soluţie de iniţiator pentru prepararea probelor în vederea studiului transferului de lanţ

Tabelul 1.2.3.-1

Proba	Stiren		Soluţie *AIBN* $7,38 \times 10^{-2} m$ în CCl_4, *ml*
	masă, g	volum, ml	
1	9,00	9,92	2,03
2	13,00	14,34	4,20
3	14,00	15,44	4,88
4	16,00	17,64	6,44

$M_{stiren} = 104$; $M_{AIBN} = 164$; $\rho^{20}_{stiren} = 0,9067\ g/ml$

Suspensia se filtrează pe hârtie de filtru în prealabil cântărită la balanţa analitică şi se spală de 3 ori cu porţiuni de câte 10 ml metanol proaspăt. Probele de polimer se usucă la $70°C$ sau la vid la $50°C$, iar apoi se cântăresc pentru a determina randamentul în polimer (conversia).

În continuare, fiecărei probe de polimer i se determină masa moleculară conform relaţiei $[\eta] = kM^a$. Valorile k şi a pentru polistiren în benzen sunt $k = 1,23 \cdot 10^{-2}$ şi $a = 0,72$ la temperatura de $20°C$. Vâscozitatea intrinsecă $[\eta]$ se determină prin aplicarea tehnicii de măsurare a vâscozităţii relative la o singură concentraţie (v.2.1.2.).

Prelucrarea datelor

Datele obţinute se vor sistematiza în următorul tabel

Proba	Conversia, %	η_{rel}	$\overline{GP}$	$\frac{[S]}{[M]}$	$\frac{mol/l}{mol/l}$

Cu datele din tabel se trasează dreapta $\overline{GP} = f\frac{[S]}{[M]}$, a cărei pantă este C_s.

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

1. BERLIN, AL.AL., VOLFSON, S.A., ENIKOLOPIAN, N.S. - *Advances in Polymer Sci., Polymerization Processes* - Springer Verlag, Berlin, 38,89 (1981).
2. LASEV, I.P., FEDOTOVA, O.IA. - *Praktikum po himmii vysokomolekuliarnîh soedinenii Izd.2-e.M.* - Goshimizdat, 1962.
3. BRAUM, D., CHERDRON, H., KERN, W. - *Fracticeskoe rokovadstvo po sintezu i issledovaniu avoistv polimerov* - traducere din germană, Moskva, „Izdatelstvo Himia", 1976.

Scanned with OKEN Scanner

1.2.4. Determinarea influenţei naturii solvenţilor asupra gradului de polimerizare la polimerizarea în soluţie a acetatului de vinil

Introducere

Cunoaşterea influenţei asupra gradului de polimerizare a unei game cât mai largi de solvenţi permite alegerea judicioasă a celui mai indicat solvent în raport cu polimerul dorit.

Aspecte teoretice

Activitatea de transfer de lanţ a solvenţilor utilizaţi la polimerizarea în soluţie este dependentă în primul rând de structura lor chimică. Dacă din interacţia unui macroradical crescător cu o moleculă de solvent, din solvent rezultă un radical activ, atunci solventul participă la transferul de lanţ cinetic. Pentru ca radicalul să fie activ, electronul respectiv trebuie să fie stabilizat prin efecte electronice sau sterice.

Legătura între activitatea de transfer de lanţ a solvenţilor şi gradul de polimerizare a fost discutată (v.1.2.1.4 şi 1.2.3).

Scopul lucrării constă în determinarea influenţei naturii solvenţilor asupra polimerizării în soluţie a acetatului de vinil, iniţiată de A.I.B.N.

Materiale şi aparatură

Materiale

- Acetat de vinil, distilat
- Azobisizobutironitril (AIBN) cristalizat
- Toluen (reactiv p.a.)
- Clorură de metilen (reactiv p.a.)
- Metanol (reactiv p.a.)
- Alcool teţiar butilic (reactiv p.a.)
- Aldehidă crotonică
- Acetonă (reactiv p.a.).

Aparatură

- Fiole de reacţie din sticlă Pyren, vol.50 ml, 4 buc.
- Baie termostat
- Vase Petri, 4 buc.
- Echipament de uscare
- Vâscozimetru Ostwald (ϕ capilară 0,3 mm)

Modul de lucru

În patru tuburi de reacţie cu volumul de 50 ml se introduc câte 0,03 (0,18 mmol) azobisizobutironitril peste care se adaugă câte 0,20 moli din următorii solvenţi: toluen, clorură de metilen, metanol şi alcool terţiar butilic, distilaţi în atmosferă de azot. Apoi se introduc câte 10 g (0,12 moli) acetat de vinil purificat de inhibitor şi distilat în curent

Scanned with OKEN Scanner

de azot. Aerul din fiolă este evacuat cu ajutorul unei pompe de vid, în mod repetat şi se spală cu un curent de azot de 3 ori. Vidarea se continuă până la apariţia bulelor în soluţie după care în fiolă se crează o atmosferă de azot. Fiolele se închid etanş (eventual se sudează la flacără) şi se plasează într-o baie termostat la temperatura de $70°C$.

După o durată de reacţie de 4 ore fiolele se răcesc în gheaţă şi se deschid, iar conţinutul lor se toarnă în vase Petri; polimerizarea este oprită prin adausul în fiecare probă a câte 0,5 ml aldehidă crotonică. Solvenţii şi monomerul nereacţionat se îndepărtează în vid la temperatura de $60°C$.

Se va determina masa de polimer obţinută în fiecare probă. Se cântăresc apoi cca. 1 g de polimer din fiecare probă în 10 ml metanol, se precipită în apă şi se va separa prin filtrare. Cele patru probe de polimer precipitate se usucă într-o etuvă de vid la $50°C$. După uscare, se măsoară vâscozitatea probelor în soluţie de acetonă, la $30°C$ (vâscozimetrl Ostwald - diametrul capilarei vâscozimetrului 0,3 nm) şi se calculează masa moleculară cu ajutorul relaţiei lui Kuhn: $[\eta] = kM^a$; $[\eta]$ - vâscozitatea intrinsecă; k şi a pentru poli-(acetat de vinil) în acetonă, la $30°C$ sunt $k = 1{,}02 \cdot 10^{-2}$; $a = 0{,}72$.

Prelucrarea datelor

Măsurătorile efectuate se vor înscrie în tabelul de mai jos:

Nr. crt.	Solventul	Conversia, %	$\overline{M}_v$

Se va determina ordinea descrescătoare a activităţii de transfer de lanţ a solvenţilor studiaţi şi se vor explica rezultatele prin efecte electronice.

Bibliografie

1. BERLIN, AL.AL., VOLFSON, S.A., ENIKOLOPIAN, N.S. - *Advances in Polymer Sci., Polymerization Processes, Springer Verlag* -Berlin 38, 89 (1981).
2. LOSEV, I.P., FEDOROVA, O.YA. - *Praktikum po himii, vysokomolekuliarnîh soedenenii* - Izd.2-e M, Goshimizdat, 1962.
3. BRAUN, D., CHERDRON, H., KERN, W. - *Practiceskoe rokovedstvo po sintezu i issledovanîu svoistv polimerov* - traducere din germană, Moskva, „Izdatelsvo Himia", 1976.

Scanned with OKEN Scanner

1.2.5. Influenţa timpului de reacţie asupra conversiei şi a maselor molecu lare a polistirenului sintetizat în soluţie de toluen

Introducere

Spre deosebire de celelalte reacţii de sinteză, în reacţia de polimerizare, masa moleculară a polimerilor formaţi este aceeaşi indiferent de timpul de reacţie, respectiv de conversie, dacă ceilalţi parametri rămân constanţi.

Aspecte teoretice

Din studiul cineticii polimerizării radicalice a rezultat că în timp, concentraţia monomerului nereacţionat trebuie să scadă, respectiv să crească conversia, fapt reliefat la modul general de ecuaţia 1.2.1.-18, iar în cazul particular al polimerizării iniţiate cu iniţiatori, de ecuaţia 1.2.1.-19.

Ecuaţia 1.2.1-26 arată că gradul de polimerizare este independent de timp - aceasta ca urmare a ipotezei, confirmate experimental - că după un timp foarte scurt (10^{-2} sec) de la declanşarea procesului polimerizării radicalice, concentraţia macroradicalilor este staţionară.

Scopul lucrării este de a determina experimental influenţa timpului de reacţie asupra conversiei şi gradului mediu de polimerizare exprimat prin vâscozitatea absolută.

Materiale

- Stiren, distilat
- Azobisizobutironitril, cristalizat
- Toluen, reactiv p.a.
- Metanol, reactiv p.a.

Aparatură

- Balon cu 3 gâturi, 250 ml
- Refrigerent ascendent
- Agitator magnetic
- Baie de apă
- Termometru
- Vâscozimetru Ostwald, capilare 0,3 mm.

Modul de lucru : Într-un balon cu trei gâturi de 250 ml, prevăzut cu refrigerent de răcire (ascendent); agitator magnetic şi tub de barbotare a azotului se adaugă 100 mg (0,61 mmol) iniţiator azobisizobutironitril (AIBN) după care se purjează gaz inert (azot) de trei ori. Apoi în balon se introduc 100 ml toluen pur, distilat în atmosferă de azot şi 10 ml (0,09 mol) de stiren destabilizat pentru îndepărtarea inhibitorului. Balonul se pune pe o baie de apă. Prin amestecul de reacţie se barbotează un curent slab de azot pentru a evita prezenţa oxigenului în vasul de reacţie. Amestecul de reacţie se încălzeşte pe baie de apă la fierbere şi se agită slab deoarece pe măsura desfăşurării reacţiei vâscozitatea mediului creşte. La intervale de o oră, din balon se iau probe de câte 10 ml cu ajutorul unei pipete. În timpul colectării probelor curentul de azot din probă se măreşte. Proba

Scanned with OKEN Scanner

luată se pipetează imediat în 100 ml metanol sub agitare. După o durată de încălzire de 6 ore polimerizarea se opreşte prin răcirea balonului. Conţinutul balonului se trece într-o pâlnie de separare şi se adaugă la 50 ml metanol sub agitare. Polimerul depus sub formă de precipitat atât din probele colectate anterior cât şi din cea finală se filtrează pe hârtie de filtru în prealabil cântărită şi se usucă în etuvă la temperatura de $50°C$, la pond constant. Se determină conversia şi vâscozitatea caracteristică a probelor de polimer conform indicaţiilor din lucrarea 2.1.2.

Prelucrarea rezultatelor

Rezultatele obţinute se transcriu într-un tabel ca cel de mai jos:

Nr. probei	Durata reacţiei, h	Conversia, %	η_{rel}	$[\eta]$

Pentru o vizualizare mai bună se vor trasa graficele de variaţie a vâscozităţii absolute cu timpul.

Bibliografie

1. FLORY, P.J. - *Principles of Polymers Chemistry* - New York, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
2. LIPATOV, IN.S. - *Spravocinik po himii polimerov* - Kiev, „Naukova Dumka", 1971, p.7-198.
3. LASEV, I.P., FEDOTOVA, O.IA. - *Practicum po himii vysokomoleculiarnîh soedinenii* - Izd.2-e M. Goshimizdat, 1962, p.154.

Scanned with OKEN Scanner

1.2.6. Influenţa concentraţiei monomerului asupra vitezei de polimerizare şi a gradului de polimerizare în soluţie comparativ cu polimerizarea în masă a stirenului

Introducere

Din chimia generală ştiut este că prin creşterea concentraţiei reactanţilor creşte viteza de reacţie. Această legitate se aplică şi reacţiilor de polimerizare, dar aici ea are şi un rol calitativ nu numai cantitativ după cum se va vedea din cele ce urmează.

Aspecte teoretice

În cazul polimerizărilor iniţiate cu iniţiatori, viteza de reacţie depinde de puterea unu a concentraţiei monomerului (vezi ec.1.21.1.-19) dar pătratul aceleaşi concentraţii este direct proporţionl cu gradul mediu de polimerizare (vezi ec.1.2.1.-25).

În capitolul 1.a.1.5 s-au făcut referiri la principalele caracteristici ale polimerizărilor în masă şi în soluţie (vezi ec.1.2.1.5.).

Scopul lucrării: Se polimerizează stirenul în soluţie şi în masă folosind drept iniţiator azobisizobutironitrilul. Reacţia se desfăşoară pe probe care se deosebesc prin conţinutul de monomer şi se urmăreşte influenţa concentraţiei monomerului asupra conversiei şi a gradului de polimerizare.

Materiale şi aparatură

Materiale

- Stiren, distilat
- Toulen reactiv p.a. distilat
- Azobisizobutironitril, cristalizat
- Metanol, reactiv p.a.
- Benzen, reactiv p.a.

Aparatură

- Fiole de reacţie, cu şlif, 70-80 ml, 7 buc.
- Biuretă, 10 ml, precizie 0,02 ml
- Baie de apă
- Termometru
- Vâscozimetru Ostwald

Modul de lucru

În şapte fiole de reacţie cu şlif se introduc câte 23 mg (0,14 mmol) azoizobutironitril. Fiolele se conectează la linia de vid pentru evacuarea aerului şi se purjează azot de câteva ori. Apoi în curent de azot, în fiole, se adaugă, 0,5; 1,0; 2,0; 2,5 şi 3,0 ml (respectiv: 4,36; 8,72; 13,07; 17,42; 21,78 şi 21,63 mmol) stiren proaspăt distilat şi conţinutul fiecărei fiole se completează cu toulen pur, distilat, în curent de azot, până la un volum total de 15 ml. În ultima fiolă se adaugă peste iniţiator 15 ml stiren pentru a efectua o probă de polimerizare în masă (în absenţa solventului). Fiolele se conectează din nou la linia de vid şi imediat se închid cu dopurile cu şlif, asigurându-se o bună etanşeitate şi fixare a acestora. Fiolele de reacţie astfel pregătite se introduc într-o baie de apă la fierbere. După 6 ore, se scot fiolele din baia de apă şi se răcesc

Scanned with OKEN Scanner

într-un curent de apă rece. Apoi polimerul se separă din fiecare fiolă prin precipitare în câte 150 ml metanol (după necesitate, în fiole se mai adaugă toulen pentru dizolvarea totală a polimerului). Polimerul precipitat din fiecare fiolă este filtrat pe hârtie în prealabil cântărită şi apoi se introduce pentru uscare în etuvă la temperatura de 50° C (până la pond constant).

Se determină conversia şi gradul de polimerizare al probelor obţinute. Pentru determinarea gradului de polimerizare se folosesc indicaţiile din 2.1.2.

Prelucrarea rezultatelor

Se trasează graficele de variaţie cu concentraţia iniţială a monomerului, a conversiei şi a gradului de polimerizare a stirenului.

Se compară şi se comentează datele obţinute la polimerizarea stirenului la diferite concentraţii cu cele rezultate la polimerizarea lui în masă.

Bibliografie

1. KÜCHLER, L. - *Polymerisatinskinetik* - Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1951.
2. BRAUN, D., CHERDRON, H., KERN, W. - *Practiceskoe rukovodstvo po sinteses i issledovaniu svoistv polimerov* - traducere din germană, Moskva, „Uzd.vo Himia", 1976.
3. SIMIONESCU, CR., VASILIU-OPREA, C., BULACOVSCHI, V., SIMIONESCU, B., NEGULIANU, C. - *Chimie macromoleculară* - Editura Didactică şi Pedagogică Bucureşti, 1985.
4. KUZNETSOV, E.V., DIVGUN, S.M., BUDARINA, L.A., AVVAKUMOVA, N.I., KYRENKOV, V.F. - *Practicum po himii i fizike polimerov Moskva* - „Izd-vo Himia", 1977.

Scanned with OKEN Scanner

1.2.7. Cinetica polimerizării acrilonitrilului în soluţie-suspensie

Introducere

Acrilonitrilul poate fi polimerizat prin toate tehnicile de polimerizare. Industrial se preferă polimerizarea în suspensie (în mediu apos) sau în soluţie - varianta lacului - când se utilizează solvenţi organici (*N,N*-dimetil-formamida este preferată) sau în soluţiile apoase ale unor săruri anorganice ($ZnCl_2$, tiocianat, etc.). Iniţierea polimerizării se poate realiza cu iniţiatori organici, anorganici şi cu sisteme redox.

AN are o mare capacitate de polimerizare radicalică, procesul decurgând cu viteze mari.

Poliacrilonitrilul este un polimer solubil numai într-un număr limitat de solvenţi. La cca. 250°*C* începe să se descompună. Termostabilitatea sa este foarte redusă, motiv pentru care nu poate fi utilizat ca masă plastică. Se prelucrează aproape în exclusivitate prin filtrare din soluţie conducând la fire şi fibre tip lână deosebit de valoroase.

Aspecte teoretice

Cea de a doua variantă a polimerizării în soluţie numită polimerizare în soluţie prin varianta precipitării se caracterizează prin faptul că polimerul rezultat este insolubil în solventul care constituie mediul de reacţie, motiv pentru care el precipită pe măsură ce se formează. Deoarece sistemul la începutul procesului este o soluţie (monomer + iniţiator + solvent) iar la sfârşitul acestuia se obţine o suspensie de polimer, tehnica de polimerizare se mai numeşte soluţie-suspensie. Ea se utilizează când se doreşte obţinerea directă a polimerului şi nu a soluţiilor acestuia. Un exemplu în acest sens îl constituie obţinerea polimerizărilor pe bază de acrilonitril, ca mediu de reacţie utilizând apa.

Utilizarea apei ca solvent este posibilă numai într-un număr mic de soluţii deoarece sunt puţini monomeri relativ solubili în ea, dintre aceştia acrilonitrilul (*AN*) se remarcă printr-o solubilitate deosebit de mare - 7,35 % la 20°*C* şi 9 % la 15°*C*. În afară de faptul că apa este ieftină, întrebuinţarea ei ca mediu de reacţie prezintă şi avantajul remarcabil că permite folosirea pentru iniţierea proceselor de polimerizare a sistemelor redox.

AN mai poate fi polimerizat prin tehnica soluţie-suspensie utilizând solvenţi ca benzenul, toluenul sau tetraclorura de carbon dar în aceste situaţii nu se mai pot utiliza sistemele redox, fapt care reclamă creşterea temperaturilor de polimerizare, ce are ca efect micşorarea maselor moleculare medii ale polimerului; în plus aceşti solvenţi sunt toxici, inflamabili şi scumpi. Toate acestea impun utilizarea apei ca mediu de reacţie.

După cum s-a relatat, cinetica reacţiilor de polimerizare este dependentă alături de alţi factori şi de natura sistemului de iniţiere.

Scanned with OKEN Scanner

Ca sisteme redox în polimerizarea acrilonitrilului mai studiate şi mai utilizate sunt:

- oxidanţi: H_2O_2, $K_2S_2O_8$

- reducători: Fe^{2+}, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_5$, SO_2.

Utilizând ca iniţiator reactivul Fenton, pentru expresia vitezei de polimerizare s-a găsit expresia:

$$V_p = \left[\frac{k_o}{k_3}\right]^{1/2} \cdot \frac{k_2[M][I]}{1 + [I]k_o t} \qquad (1.2.7\text{-}1)$$

în care:

$[M]$ - concentraţia (mol/l) a acrilonitrilului

$[I]$ - concentraţia (mol/l) a H_2O_2 egală cu a sării feroase

k_2 şi k_3 - constantele vitezelor de creştere şi întrerupere a creşterii

$k_0 = 64\ l/mol \cdot sec$, constanta de viteză în prezenţa reactivului Fenton

t - timpul.

Se observă că viteza de polimerizare este de ordinul I în raport cu concentraţia monomerului.

În cazul utilizării aceluiaşi sistem de iniţiere, alţi cercetători au găsit că ordinul de reacţie al concentraţiei acrilonitrilului este 2.

În funcţie de condiţiile în care se realizează iniţierea, ordinul de reacţie al concentraţiei monomerului poate fi întreg sau fracţionar.

La polimerizarea acrilonitrilului în mediu apos pentru iniţierea procesului, în mod frecvent se utilizează sistemul persulfat-metabisulfit. Se apreciază că reacţiile care se produc în faza de iniţiere sunt:

- disocierea persulfatului

$$K_2S_2O_8 \qquad 2K^+ + S_2O_8^{2-}$$

- hidroliza metabisulfitului

$$Na_2S_2O_5 + H_2O \qquad 2NaHSO_3$$

- disocierea sulfitului acid

$$NaHSO_3 \qquad Na^+ + HSO_3^-$$

- complexarea ionilor persulfat cu cei ai sulfitului acid

$$S_2O_8^{2-} + HSO_3^- \qquad [S_2O_8 \cdot HSO_3]^{3-}$$

- disocierea homolitică a complexului

$$[S_2O_8 \cdot HSO_3]^{3-} \qquad SO_4^{2-} + SO_4^- + HSO_3^{\cdot}$$

Radicalii sulfat sau sulfit acid pot să iniţieze polimerizarea sau prin reacţie cu apa

Scanned with OKEN Scanner

formează radicali hidroxil, de asemenea activi în procesul inițierii.

$$SO_4^{\cdot-} + H_2O \dashrightarrow HSO_4^- + \dot{O}H$$

$$HSO_3^{\cdot} + H_2O \dashrightarrow H_2SO_3 + \dot{O}H$$

Atunci inițierea se poate produce prin una din reacțiile:

$$SO_4^{\cdot-} + CH_2 = \underset{CN}{\overset{|}{CH}} \dashrightarrow {}^-O\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}\underset{CN}{\overset{|}{\dot{C}H}}$$

$$HSO_3^{\cdot} + CH_2 = \underset{CN}{\overset{|}{CH}} \dashrightarrow HO\text{-}SO\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}\underset{CN}{\overset{|}{\dot{C}H}}$$

$$HO^{\cdot} + CH_2 = \underset{CN}{\overset{|}{CH}} \dashrightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}\underset{CN}{\overset{|}{\dot{C}H}}$$

În continuare se produc reacțiile de propagare, transfer de lanț și întrerupere în urma cărora se formează poliacrilonitrilul (*PAN*).

Prin faptul că *PAN* precipită pe măsură ce se formează, prin simpla separare a polimerului la diferiți timpi de reacție, se poate determina ușor cinetica polimerizării.

Scopul lucrării este însușirea tehnicii reacțiilor în soluție-suspensie de determinare a ordinului de reacție a concentrației acrilonitrilului.

Aparatura și materialele necesare:

- acrilonitril proaspăt distilat (ρ = 0,821 *g/ml*)
- soluție 3% $Na_2S_2O_8$ ($\rho \simeq 1$ *g/ml*)
- soluție 5% $Na_2S_2O_5$ ($\rho \simeq 1$ *g/ml*)
- soluție 10% H_2SO_4 ($\rho \simeq 1$ *g/ml*)
- apă distilată
- balon cu 3 gâturi, de 500 ml
- refrigerent ascendent
- agitator
- baie de apă termostată
- instalație de filtrare la vid
- etuvă
- 4 biurete a 50 ml
- termometru de 100°*C* cu dop.

Scanned with OKEN Scanner

Reţeta după care se alcătuieşte sistemul de reacţie este:

- acrilonitril (ρ = 0,811 *g/ml*) - 100 p.g.
- $K_2S_2O_8$ - 1,5 p.g. la 100 p.g. AN
- $Na_2S_2O_5$ - 0,8 p.g. la 100 p.g. AN
- H_2SO_4 - 3 p.g. la 100 p.g. AN
- apă 92 % în amestecul AN.

Modul de lucru

Într-un balon cu 3 gâturi, cu fund rotund echipat cu refrigerent ascendent şi cu agitator, amplasat într-o baie de apă termostată se introduc substanţele menţionate mai jos:

200 ml apă încălzită la $60°C$ (se măsoară cu cilindrul)

3,2 ml soluţie $Na_2S_2O_5$ 5% (se măsoară cu biureta)

6 ml soluţie H_2SO_4 10% (se măsoară cu biureta)

24,6 ml AN (se măsoară cu biureta).

Se montează termometrul şi se porneşte agitarea. Când temperatura în masa de reacţie ajunge la $60°C$, se scoate termometrul şi se introduc 10 ml soluţie $K_2S_2O_8$ (măsuraţi cu biureta) marcându-se timpul care se va considera, timpul zero al reacţiei. După aproximativ 10 min, se decuplează balonul de la inastalaţie şi se începe filtrarea. Pentru filtrare se utilizează hârtii de filtru în prealabil cântărite la balanţa analitică şi numerotate. Timpul la care se începe filtrarea se consideră timpul de reacţie. Produsul se spală de cel puţin 3 ori cu apă distilată pentru îndepărtarea componentelor sistemului de iniţiere şi a monomerului nereacţionat. După tasare cu spatula, polimerul cu hârtia de filtru se aduc cantitativ pe o foaie de hârtie albă format A 4 în prealabil cântărită la balanţa analitică. Precipitatul împreună cu hârtia de filtru se împachetează în hârtia A 4 sub formă de plic farmaceutic, pe care se notează numărul probei, numele studentului şi grupa. Plicul farmaceutic se depune în etuvă pentru uscarea la $80°C$. La următorul laborator plicul se cântăreşte la balanţa analitică şi prin diferenţă se calculează cantitatea de polimer format (a) apoi se calculează conversia cu relaţia:

$$x = \frac{a}{20} \cdot 100$$

- 20 - reprezintă cantitatea de acrilonitril luată în lucru.

Pentru determinarea cineticii se va relua exact modul de lucru de mai sus, dar timpii de reacţie vor fi 20, 30, 40, 50 şi respectiv 60 min.

Scanned with OKEN Scanner

Prelucrarea rezultatelor

Pentru determinarea ordinului parţial de reacţie al concentraţiei acrilonitrilului se va utiliza metoda grafică procedându-se astfel:

Cantităţile de polimer formate şi determinate prin cântărire se scad din cantitatea de acrilonitril supusă polimerizării calculând astfel cantităţile de monomer nereacţionat existent în sistemul de polimerizare la timpul respectiv (b). Concentraţiile monomerului $[M]$ se calculează raportând numărul de moli de acrilonitril nereacţionat la timpul respectiv. la volumul mediului de reacţie 0,253 l.

$$C_{[M]} = \frac{\frac{b}{53}}{0,253}(mol/l)$$

- 53 - masa moleculară a acrilonitrilului.

Se alcătuieşte tabelul 1.2.7.1.

Mărimi cinetice

Tabelul 1.2.7-1

Timpul de reacţie (min) (t)	10	20	30	40	50	60
$C_{[M]}$ (mol/l)	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
tg d = dC_M/dt	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
log $C_{[M]}$						
log V_p						

Ecuaţia (1.2.7-1) se mai poate scrie sub forma:

$$V_p = k\, C_{[M]}^n \qquad (1.2.7\text{-}2)$$

în care $C_{[M]}$ - este concentraţia monomerului

n - ordinul parţial de reacţie a AN

$$k = k_p\left(\frac{k_i}{k_t}\right)([Ox][red])^{0,5} \qquad (1.2.7\text{-}3)$$

Pentru a afla valoarea lui n se logaritmează ecuaţia (1.2.7-2).

$$\log V_p = \log k + n \log C_{[M]} \qquad (1.2.7\text{-}4)$$

Valoarea vitezei de polimerizare $V_p = -dC_{[M]}/dt$. la un moment oarecare, este egală cu coeficientul unghiular al tangentei în punctul corespunzător ales, la curba de

Scanned with OKEN Scanner

variaţie a concentraţiei AN cu timpul. Deci la curba din Fig.1.2.7-1 se vor trasa cel puţin 6 tangente la care se vor determina coeficienţii unghiulari (d). Apoi se trasează graficul log $V_p = f(\log C_{[M]})$ (fig.1.2.7-2) din care se calculează valoarea ordinului de reacţie a AN (n).

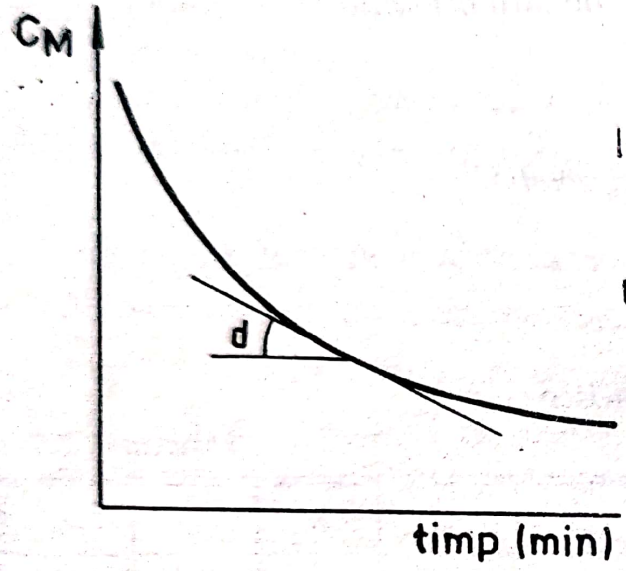


Fig.1.2.7-1. *Variaţia concentraţiei monomerului cu timpul de reacţie.*

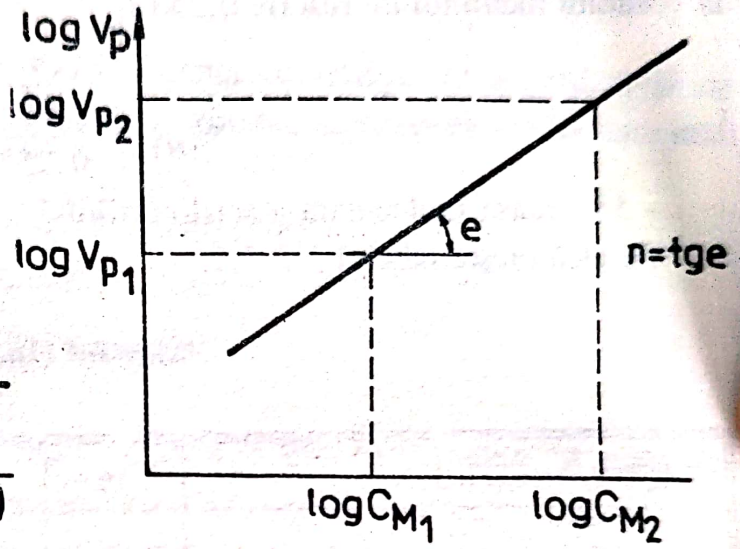


Fig.1.2.7-2. *Variaţia vitezei de polimerizare (Vp) cu concentraţia monomerului. ($C_{[M]}$)*

BIBLIOGRAFIE

1. ASANDEI, N., GRIGORIU, A. - *Chimia şi structura fibrelor* - Bucureşti, Editura Academiei RSR, 1983, p.178-188.
2. FELDAMN, D. - *Tehnologia compuşilor macromoleculari* - Bucureşti, Editura Tehnică, 1984, p.97-102.
3. DEINTON, P.S., SEEMAN, P.M. - *J.Polym.Sci.* - 39, 1959, p.279.
4. PART, A.G. - *J.Polym.Sci.* - 37, 1959, p.131.
5. VASILIU-OPREA, C., BULACOVSCHI, V. - *Polimeri. Teoria proceselor de sinteză* - Bucureşti, Vol.I, Editura Tehnică, 1986, p.88.

Scanned with OKEN Scanner

1.3. Copolimerizarea radicalică

1.3.1. Introducere

Prin copolimerizare se înţelege reacţia de polimerizare care se produce între 2, 3 etc. monomeri. Fie monomerii A, B şi C, atunci reacţia de copolimerizare poate fi simbolizată:

$$A + B + C \dashrightarrow -A-B-C-$$

Copolimerii rezultaţi reunesc proprietăţile specifice ale fiecărui homopolimer în parte. De aici rezultă marea lor importanţă, care justifică faptul că în prezent cca.80% din producţia mondială de polimeri o constituie copolimerii.

1.3.2. Aspecte teoretice

1.3.2.1. Ecuaţii de compoziţie

Deoarece compoziţia copolimerilor în comonomerii constituienţi şi modul lor de dispunere în catena macromoleculară determină proprietăţile copolimerilor s-a impus necesitatea găsirii unei relaţii între compoziţia amestecului de comonomeri numit şi substrat şi cea a copolimerilor, cu ajutorul căreia să se poată preciza care trebuie să fie compoziţia substratului pentru a obţine un copolimer cu compoziţia dorită. Această problemă se rezolvă cu ajutorul ecuaţiei de compoziţie.

Ecuaţiile de compoziţie se deduc din considerentele cinetice ale copolimerizării, respectiv ale mecanismului acesteia.

Mecanismul unei copolimerizări binare (între doi comonomeri) este similar cu al polimerizărilor, el desfăşurându-se în 3 etape.

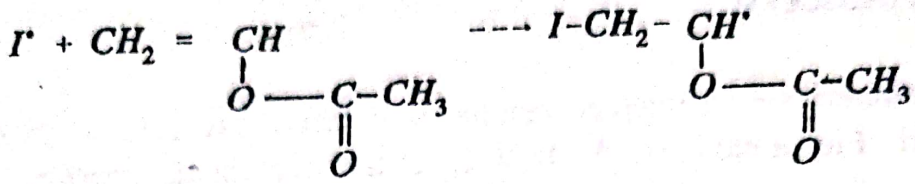
În etapa de iniţiere, iniţiatorii (I_2) se descompun şi activează molecule de comonomeri

$$I_2 \dashrightarrow 2\, I^{\bullet}$$

$$I^{\bullet} + CH_2 = \underset{\underset{CN}{|}}{CH} \dashrightarrow I\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{}^{\bullet}$$

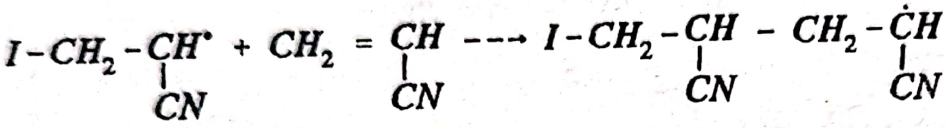
acrilonitril

Scanned with OKEN Scanner

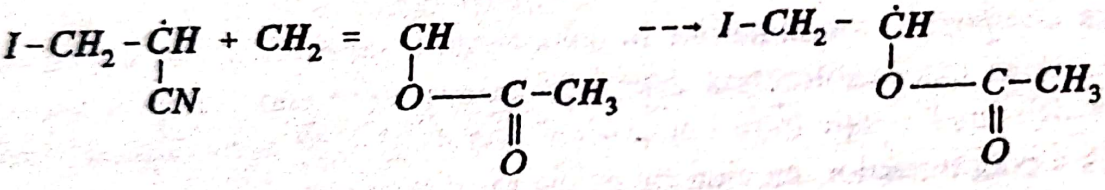


acetat de vinil

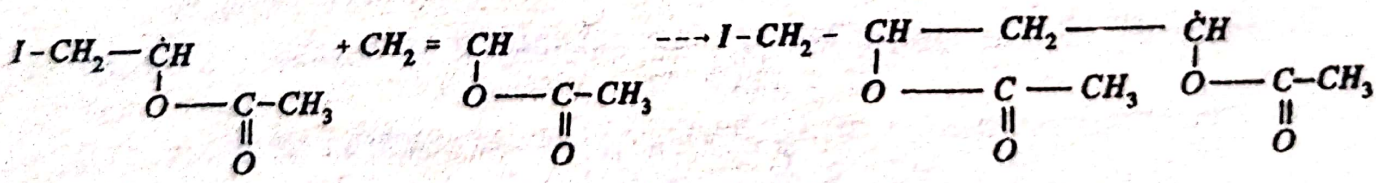
în faza de propagare, radicalii de comonomeri adiţionează foarte rapid un număr mare de molecule de monomeri.



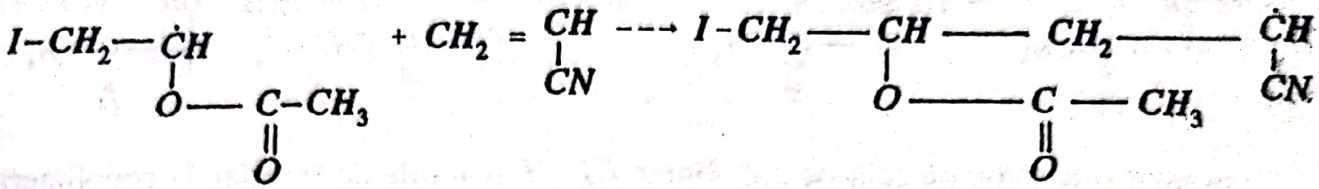
sau prin reacţie cu comonomerul:



În mod similar radicalul acetatului de vinil poate reacţiona cu moleculele proprii sau cu comonomerul:



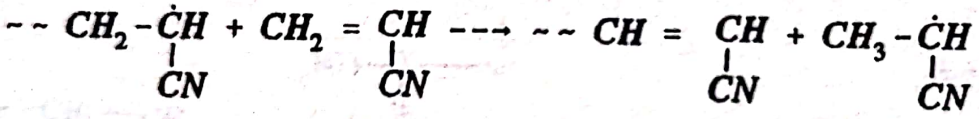
Scanned with OKEN Scanner

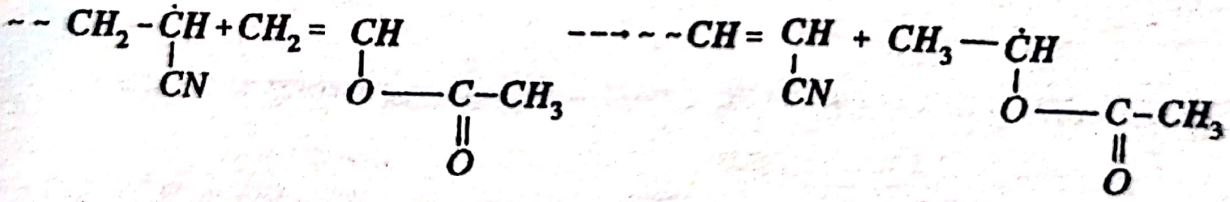


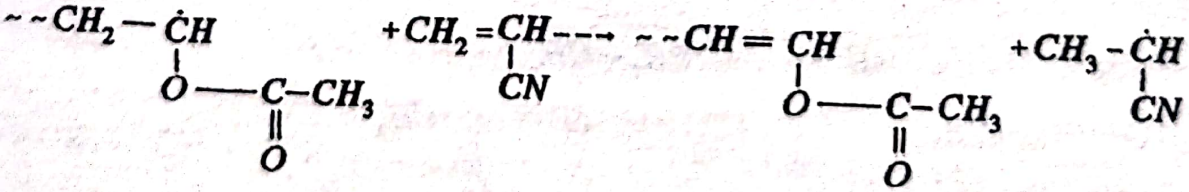
Reacţiile continuă până la formarea macroradicalilor care pot încheia lanţul material prin reacţii de transfer la comonomeri, solvenţi şi alte substanţe din mediul de reacţie sau pot să întrerupă lanţul cinetic prin reacţii de întrerupere sau de terminare care pot fi de 2 feluri: recombinări şi disproporţionări ale macroradicalior.

Notând macroradicalii doar prin ultimile unităţi încatenate reacţiile menţionate pot fi simbolizate astfel:

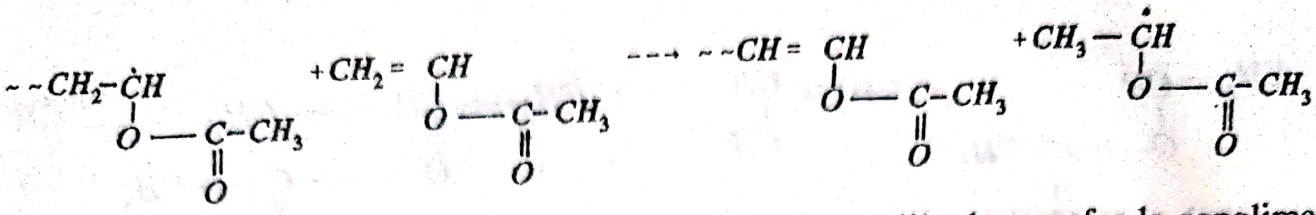
- reacţii de transfer la comonomeri:



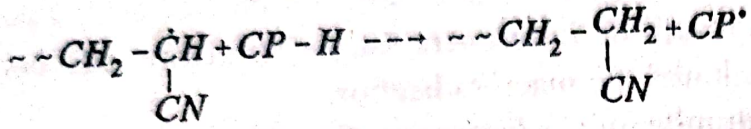


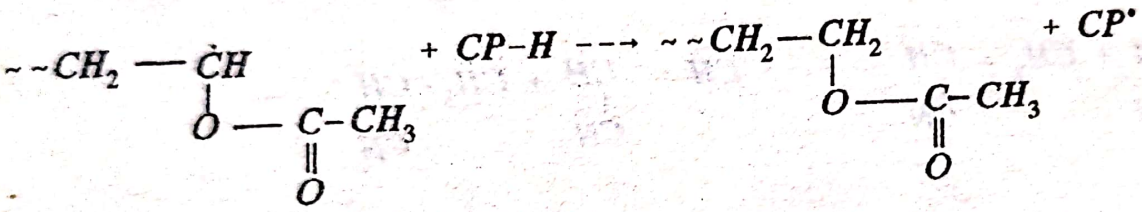


Scanned with OKEN Scanner

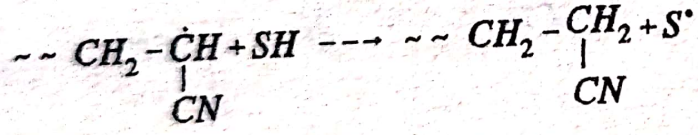


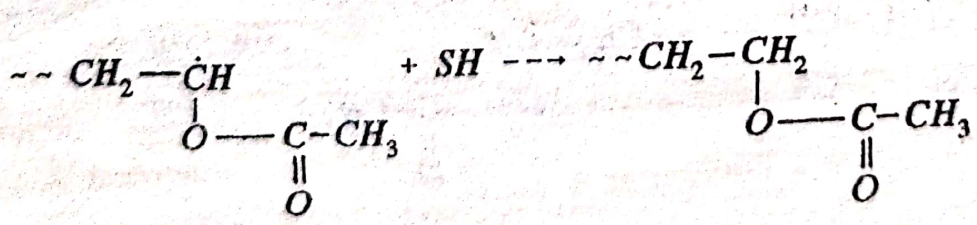
- notând o macromoleculă de copolimer $CP-H$ reacţiile de transfer la copolimeri vor fi:





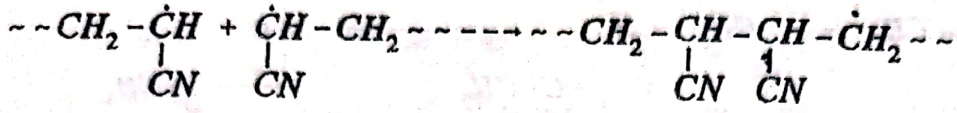
- notând solvenţii şi substanţele de adaos sau străine cu SH, reacţiile de transfer la aceştia vor fi:

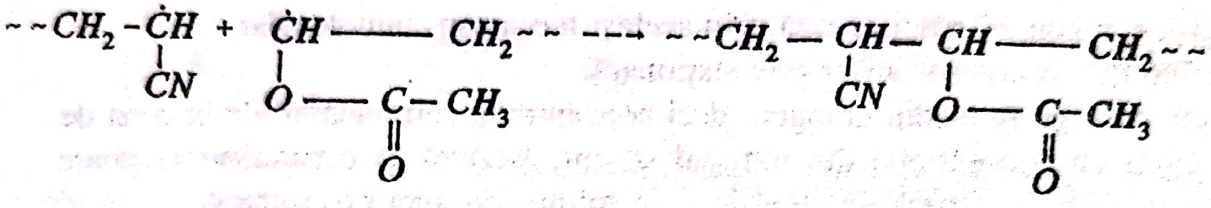


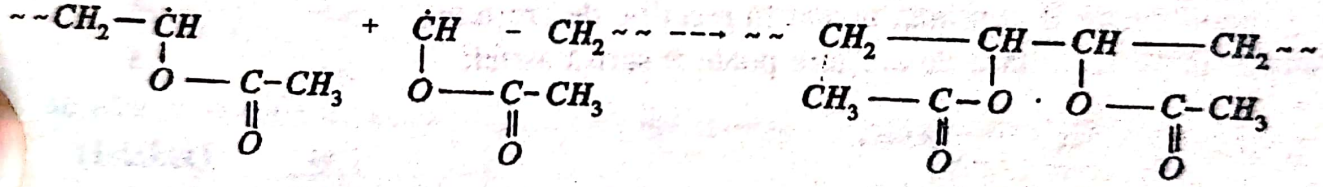


Scanned with OKEN Scanner

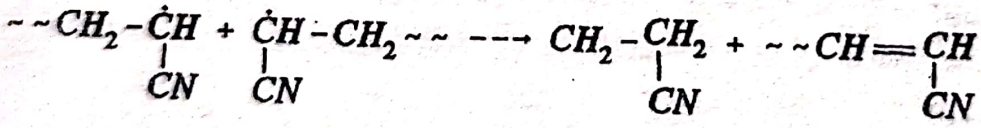
- reacţii de terminare prin recombinare

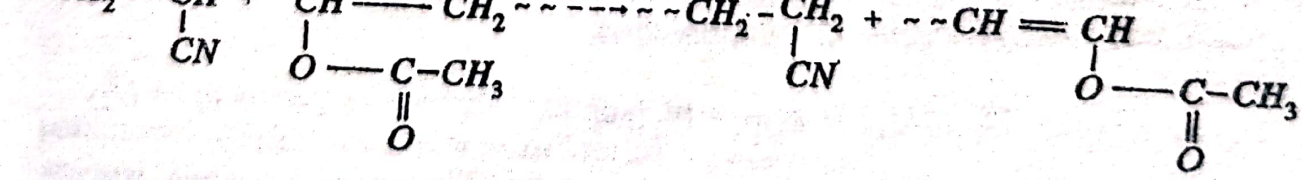




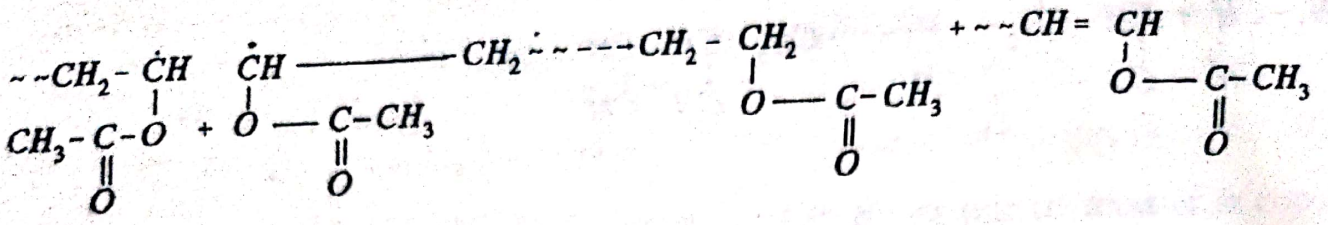


- reacţii de terminare prin disproporţionare:





Scanned with OKEN Scanner



Pentru a putea deduce ecuaţia de compoziţie, Mayo şi Lewis, se fac următoarele ipoteze simplificatoare:

1. Ambii comonomeri reacţionează prin acelaşi mecanism bimolecular.
2. Concentraţia macroradicalilor este staţionară.
3. Reacţia decurge în mediu omogen, deci concentraţia comonomerilor în zona de reacţie este egală cu concentraţia din întregul sistem. Rezultă că ecuaţia nu se poate aplica riguros la copolimerizările în emulsie şi în soluţie-varianta precipitantă.
4. Viteza relativă de reacţie a fiecăruia dintre macroradicali cu cei 2 comonomeri depinde numai de natura ultimei unităţi comonomere încatenată în macroradical, deci ecuaţia de compoziţie va corespunde numai modelului terminal.
5. Toate reacţiile de creştere sunt ireversibile.
6. Comonomerii se consumă numai în reacţiile de creştere.

Pentru simplificare faza de creştere poate fi scrisă astfel:

$$\sim\sim M_1^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim\sim M_1^{\bullet} \qquad (1.3.2\text{-}1)$$

$$\sim\sim M_1^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim\sim M_2^{\bullet}$$

$$\sim\sim M_2^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim\sim M_1^{\bullet}$$

$$\sim\sim M_2^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim\sim M_2^{\bullet}$$

in care $\sim\sim M_1^{\bullet}$ şi $\sim\sim M_2^{\bullet}$ sunt macroradicali terminaţi cu unităţi ale comonomerului M_1 respeciv M_2; k_{ij} reprezintă constantele de viteză a reacţiilor elementare ale fazei de creştere.

Considerând ipoteza a 6-a, rezultă că şi compoziţia copolimerilor va fi dată de raportul vitezelor de consum a celor doi comonomeri.

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[\sim\sim\dot{M}_1]\cdot[M_1] + k_{21}[\sim\sim\dot{M}_2][M_1] \qquad (1.3.2\text{-}2)$$

Scanned with OKEN Scanner

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[\sim\sim\dot{M}_1][M_2] + k_{22}[\sim\sim\dot{M}_2][M_2]$$

făcând raportul acestor viteze se obţine:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[\sim\sim\dot{M}_1][M_1] + k_{21}[\sim\sim\dot{M}_2][M_1]}{K_{12}[\sim\sim\dot{M}_1][M_2] + k_{22}[\sim\sim\dot{M}_2][M_2]} \qquad (1.3.2\text{-}3)$$

În condiţii de staţionare (ipoteza 2), viteza de dispariţie a unui radical trebuie să fie egală cu viteza de formare, deci:

$$k_{12}[\sim\sim\dot{M}_1][M_2] = k_{21}[\sim\sim\dot{M}_2][M_1] \qquad (1.3.2\text{-}4)$$

de unde

$$[\sim\sim\dot{M}_1] = \frac{k_{21}}{k_{12}} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot [\sim\sim\dot{M}_2] \qquad (1.3.2\text{-}5)$$

Introducând concentraţia macroradicalilor $[\sim\sim\dot{M}_1]$ din relaţia 1.3.2-5 în 1.3.2-3 se obţine:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{k_{11}/k_{12}[M_1] + [M_2]}{k_{22}/k_{21}[M_2] + [M_1]} \qquad (1.3.2\text{-}6)$$

şi notând:

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \text{ şi } \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2$$

se găseşte ecuaţia de compoziţie în model terminal numită şi ecuaţia Mayo-Lewis:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \qquad (1.3.2\text{-}7)$$

În această ecuaţie, compoziţia copolimerilor este exprimată prin raportul (n) în funcţie de concentraţia comonomerilor în substrat sau în faza de alimentare (x) prin intermediul constantelor de copolimerizare r_1 şi r_2 numite şi rapoarte de reactivitate.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = n = \frac{m_1}{m_2}; \quad \frac{[M_1]}{[M_2]} = x \qquad (1.3.2\text{-}8)$$

Constantele de copolimerizare sunt mărimi definitorii ale fiecărui sistem de comonomeri.

Ecuaţia (1.3.2-7) după împărţire prin $[M_2]$ şi înlocuire devine:

$$n = x\frac{r_1x + 1}{r_2 + x} \qquad (1.3.2\text{-}9)$$

În mod analog s-au dedus ecuaţiile de compoziţie care pun în evidenţă influenţa penultimei unităţi comonomere încatenată în macroradicali, a antepenultimei unităţi şi aşa mai departe. S-au dedus ecuaţii de compoziţie pentru cazurile când la copolimerizare

Scanned with OKEN Scanner

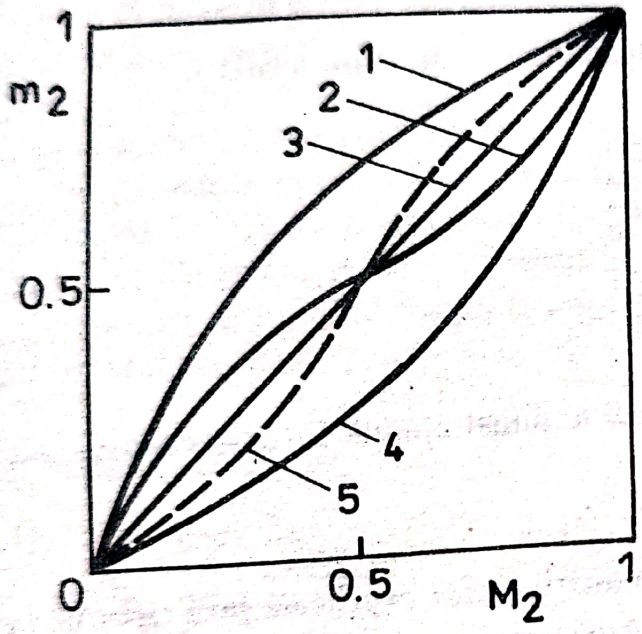
participă 3 sau mai mulţi comonomeri. Sunt ecuaţii de compoziţie pentru copolimerizări reversibile sau pentru situaţii când comonomerii formează între ei complecşi prin transfer de sarcină şi reacţionează sub această formă.

Reprezentarea grafică a ecuaţiilor de compoziţie se numeşte diagramă de compoziţie.

Potrivit ecuaţiei Mayo-Lewis în funcţie de valorile constantelor de copolimerizare, pot fi următoarele reprezentări ale curbelor de compoziţie (fig.1.3.2-1).

Cazul 5 nu poate fi găsit în realitate.

Diagramele de compoziţie la fel ca şi ecuaţiile de compoziţie servesc tehnologilor la determinarea concentraţiilor comonomerilor din substrat care să asigure obţinerea unui copolimer cu o compoziţie impusă, dar pentru aceasta este necesar să fie cunoscute valorile constantelor de copolimerizare.



1. $r_1 < 1 \quad r_2 > 1$
2. $r_1 < 1 \quad r_2 < 1$
3. $r_1 = 1 \quad r_2 = 1$
4. $r_1 > 1 \quad r_2 < 1$
5. $r_1 > 1 \quad r_2 > 1$

Fig.1.3.2-1. *Diagramă de compoziţie. m_2 - fracţia molară a comonometrului 2 în copolimer; M_2 - fracţia molară a comonomerului 2 în substrat.*

1.3.2.2. Determinarea valorilor constantelor de copolimerizare

În cursul celor aproape 50 de ani, de când au fost deduse primele ecuaţii de compoziţie, s-au formulat cca. 60 de metode diferenţiale sau integrale pentru aflarea valorilor constantelor de copolimerizare. În principal se utilizează metodele diferenţiale. Aceste metode constau în principiu în sinteza copolimerizării cu conversii de până la 5% din substraturi cu compoziţie cunoscută. După purificare copolimerii sunt analizaţi prin metode fizice sau chimice, în vederea determinării compoziţiei lor în cei 2 comonomeri. Preferenţial este, ca atunci când se poate, să se facă experimente care să acopere întregul

Scanned with OKEN Scanner

domeniu de compoziţii ale substratului deci $O < M_1 < 100\%\ mol$.

Procedându-se după modul indicat,în final, se ajunge ca pentru un set de valori ale lui x să se cunoască valorile corespunzătoare lui n. În continuare aceste seturi de valori sunt prelucrate grafic sau analitic prin una din metodele cunoscute, pentru aflarea valorilor constantelor de copolimerizare. Cea mai utilizată a fost metoda Finemann şi Ross (1950):

$$nr_2 + nx = r_1x^2 + x \qquad (1.3.2\text{-}10)$$

sau

$$\frac{n}{x^2}r_2 - r_1 - \frac{n-1}{x} = 0 \qquad (1.3.2\text{-}11)$$

Termenul liber şi coeficientul lui r_2 se calculează pentru fiecare determinare respectiv pentru fiecare pereche de valori x,n. Apoi se reprezintă dreapta (fig.1.3.2-3).

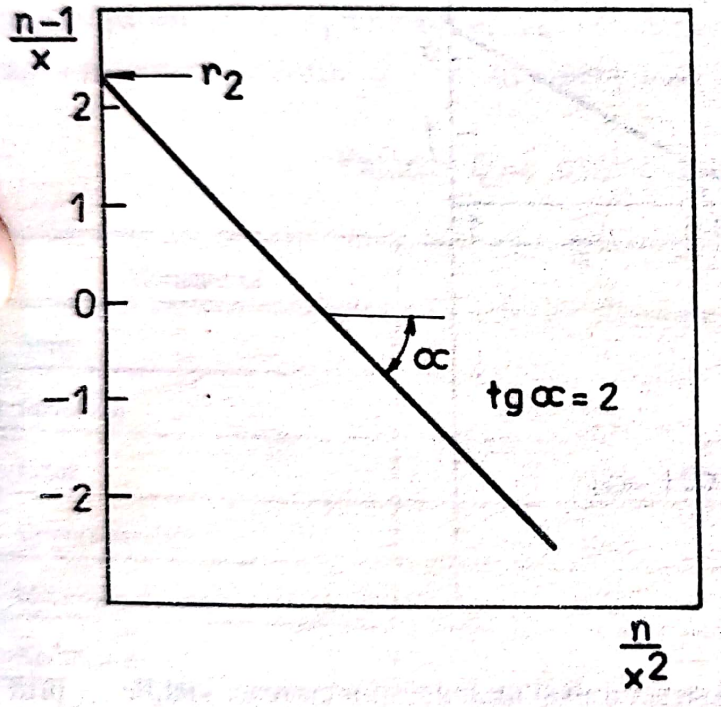


Fig.1.3.2-3. *Diagrama Finemann-Ross.*

Astfel se determină din grafic valorile constantelor r_1 şi r_2.

După 1975 se utilizează aproape în exclusivitate metoda Kelen-Tüdos care prezintă avantajul că limitează erorile pe abscisă deoarece limitează abscisa în intervalul 0-1. Autorii au plecat tot de la ecuaţia lui Mayo-Lewis (1.3.2-9) şi au ajuns la următoarea ecuaţie:

$$A = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)B - \frac{r_2}{\alpha} \qquad (1.3.2\text{-}12)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care:

$$A = \frac{x(n-1)}{\alpha n + x^2}; \quad B = \frac{x^2}{\alpha n + x^2}; \quad \alpha = \frac{x_{min} \cdot x_{max}}{\sqrt{n_{min} \cdot n_{max}}}$$

α este un parametru variabil în funcţie de seria de experienţe.

Se construieşte graficul din fig.1.3.2-4.

Sunt situaţii când copolimerul nu poate fi separat satisfăcător de comonomeri şi prin urmare nu pot fi analizaţi în vederea determinării compoziţiei lor. În aceste situaţii constantele de copolimerizare pot fi apreciate pe baza parametrilor Q şi $e/3/$.

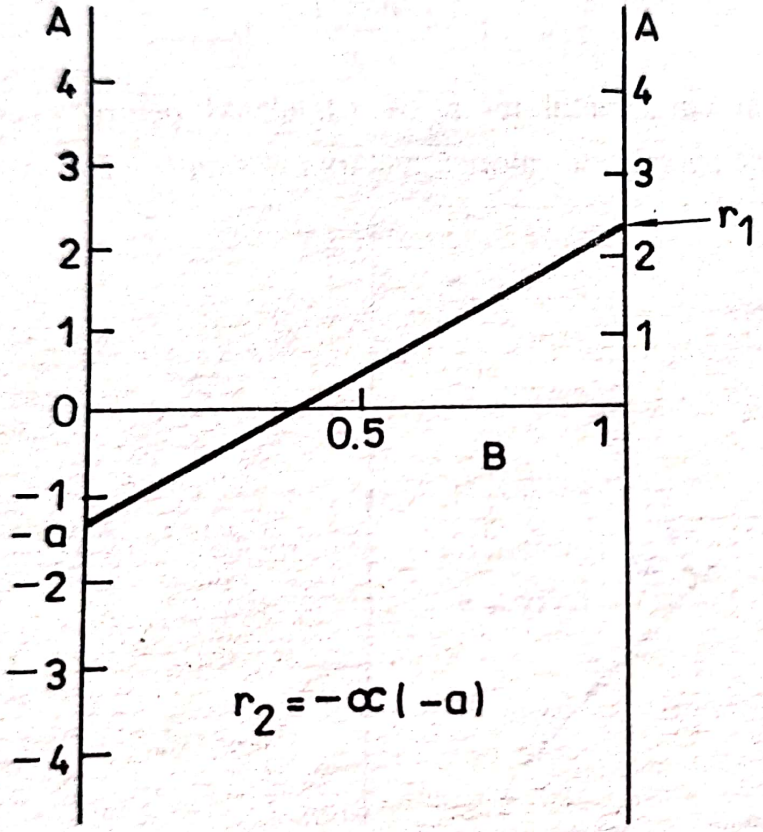


Fig.1.3.2-4. *Diagrama Kelen-Tüdos.*

Alfrey şi Price au corelat factorii structurali ai monomerilor cu reactivităţile lor prin relaţia:

$$k_{ij} = P_i \cdot Q_j \exp(-e_i e_j) \qquad (1.3.2\text{-}13)$$

în care:

k_{ij} - constanta vitezei de adiţie a unui monomer j la un macroradical i.

P_{ij} şi Q_{ij} sunt parametrii determinaţi de efectele electronice din molecula radicalului şi respectiv a monomerului.

e_i şi e_j sunt parametrii determinaţi de polaritatea radicalului şi respectiv monomerului.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru acelaşi monomer se consideră că parametrul e are aceeaşi valoare atât pentru monomer cât şi pentru radical.

Semnul parametrului e indică modul în care se polarizează (pozitiv sau negativ) gruparea polarizabilă a monomerului şi deci susceptibilitatea polimerizării sale anionice ($e>0$) sau cationice ($e<0$).

Cum constantele de viteză nu pot fi determinate s-a recurs la raportul lor, respectiv la constantele de copolimerizare.

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2}\exp\left[-e_1(e_1-e_2)\right] \qquad (1.3.2\text{-}14)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1}\exp\left[-e_2(e_2-e_1)\right]$$

Cu ajutorul acestor relaţii admiţându-se pentru stiren $Q = 1$ şi $e = -0{,}8$ s-au calculat parametrii Q şi e pentru ceilalţi monomeri alcătuindu-se schema $Q-e$. Pentru câţiva monomeri, valorile Q şi e sunt menţionate în tabelul 1.3.2-1.

Valorile $Q-e$ pentru unii monomeri

Tabelul 1.3.2-1.

Monomerul	Q	e
Stiren	1	- 0,8
Butadienă	2,39	- 1,05
Etenă	0,015	+ 0,20
Clorură de vinil	0,044	- 0,20
Metacrilat de metil	0,74	0,40
Acrilonitril	0,60	1,20
Izopren	3,33	- 1,22

Schema $Q-e$ permite preevaluarea constantelor de copilimerizare şi deci a modului în care se va produce aceasta pentru o pereche de comonomeri ce urmează să fie copolimerizată. De asemenea permite determinarea constantelor de copolimerizare pentru cazurile când copolimerii nu pot fi separaţi şi analizaţi.

Cunoaşterea valorilor constantelor de copolimerizare permite şi aprecierea modului în care sunt încatenaţi comonomerii în macromoleculele copolimerilor. Aceste aspecte

Scanned with OKEN Scanner

fac obiectul compoziţiei secvenţiale a copolimerilor.

1.3.2.3. Compoziţia secvenţială a copolimerilor

Structura şi proprietăţile unui copolimer depind nu numai de cantităţile relative ale celor doi comonomeri, deci de compoziţia sa, ci şi de maniera în care secvenţele unităţilor de monomer sunt distribuite în lungul catenei macromoleculare.

Un criteriu general de apreciere a modului în care sunt dispuse unităţile comonomere în copolimer îl constituie valoarea produsului constantelor de copolimerizare r_1, r_2, care determină aşa numita „neomogenitate secvenţială".

În procesul de copolimerizare monomerii M_1 şi M_2 se pot dispune astfel:

1. Într-o alternare regulată a unităţilor monomere. În acest caz copolimerul se numeşte alternant.

$$\ldots - M_1 - M_2 - M_1 - M_2 - M_1 - M_2 - \ldots$$

Astfel de copolimeri se obţin când $r_1 r_2 = 0$ cu condiţia ca şi $r_1 = 0$ şi $r_2 = 0$, adică ambii comonomeri să nu fie capabili să homopolimerizeze, dar să copolimerizeze. Astfel de situaţii se întâlnesc foarte rar.

2. Într-o alternare regulată a unităţii M_1 cu secvenţe mai mari sau mai mici de M_2

$$\ldots - M_1 - (M_2)_a - M_1 - (M_2)_b - M_1 - (M_2)_c - \ldots$$

Copolimerul este alternant între unitate şi secvenţă. Şi în acest caz $r_1 r_2 = 0$ dar numai $r_1 = 0$, în timp ce $r_2 \neq 0$. Monomerul M_1 nu homopolimerizează (anhidrida maleică).

3. Alternare de blocuri.

$$-(M_1)_a - (M_2)_b -$$

Copolimerul se numeşte bloccopolimer şi se formează când $r_1 r_2 = \infty$ adică k_{12} şi k_{21} sunt aproximativ zero.

4. Distribuţia secvenţială dezordonată, cu totul întâmplătoare:

$$\ldots - M_1 - M_1 - M_2 - M_1 - M_1 - M_2 - M_2 - M_2 - M_1 - \ldots$$

Copolimerul se numeşte statistic. În acest caz $r_1 r_2 \approx 1$.

În practică majoritatea copolimerizărilor prin mecanism radicalic conduc la copolimeri statistici pentru care $0 < r_1 r_2 < 1$. Studiul distribuţiei comonomerilor în catenele macromoleculare se bazează pe faptul că procesul copolimerizării este un proces Markov şi poate fi deci abordat prin teoria probabilităţilor. Se numesc procese Markov procesele care sunt constituite din 2 evenimente independente ale căror probabilităţi de realizare depind de natura evenimentului precedent şi sunt constante pe tot parcursul

Scanned with OKEN Scanner

procesului. Etapa de propagare a copolimerizării prin mecanismul ei se încadrează perfect în definiţia proceselor Markov.

Dintre mărimile ce descriu proprietăţile statistice ale copolimerilor mai utilizate sunt: probabilităţile de adiţie, fracţia legăturilor de un anumit tip, lungimea medie numerică a secvenţelor, fracţiile de legătură etc.

Probabilităţile de adiţie

Prin probabilitate de adiţie (P_{ij}) se înţelege probabilitatea ca un monomer j să adiţioneze la un macroradical i. Exprimând aceste probabilităţi prin parametrii cineticii în model terminal se obţine:

$$P_{11} = \frac{k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1]}{k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1] + k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2]} = \frac{r_1 x}{r_1 x + 1}$$

$$P_{12} = \frac{k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2]}{k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1] + k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2]} = \frac{1}{r_1 x + 1} \qquad (1.3.2\text{-}15)$$

$$P_{21} = \frac{k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1]}{k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1] + k_{22}[M_2^{\bullet}][M_2]} = \frac{x}{r_2 + x}$$

$$P_{22} = \frac{k_{22}[M_2^{\bullet}][M_2]}{k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1] + k_{22}[M_2^{\bullet}][M_2]} = \frac{r_2}{r_2 + x}$$

S-a presupus că repartiţia unităţilor monomerice în macromoleculele unui copolimer, depinde numai de compoziţia amestecurilor iniţiale de comonomeri şi de tendinţa lor de alternare. Pe baza acestor considerente şi a ipotezelor care au condus la ecuaţia Mayo-Lewis se pot determina fracţiile legăturilor ce se formează în copolimeri între comonomeri. Pentru o copolimerizare binară se pot forma patru tipuri de legături după cum urmează:

$$\sim\sim M_1 - M_1 \sim\sim; \quad \sim\sim M_1 - M_2 \sim\sim; \quad \sim\sim M_2 - M_1 \sim\sim; \quad \sim\sim M_2 - M_2 \sim\sim \qquad (1.3.2\text{-}16)$$

ale căror fracţii le vom nota f_{11}, f_{12}, f_{21} şi respectiv f_{22}. Se observă că $f_{12} = f_{21}$ şi deci $f_{11} + f_{22} + 2f_{12} = 1$ (1.3.2-16).

Pe baza considerentelor cinetice se găsesc relaţiile:

Scanned with OKEN Scanner

$$f_{11} = \frac{r_1 x}{r_1 x + 2 + \frac{r_2}{x}}$$

$$f_{12} = f_{21} = \frac{2}{r_1 x + 2 + \frac{r_2}{x}} \qquad (1.3.2\text{-}17)$$

$$f_{22} = \frac{\frac{r_2}{x}}{r_1 x + 2 + \frac{r_2}{x}}$$

Cunoscând compoziţiile substraturilor şi constantele de copolimerizare, se pot calcula fracţiile de legătură. Exprimarea fracţiilor de legătură în funcţie de compoziţia substraturilor este o cale mai puţin exactă decât cea în care fracţile legăturilor se determină din compoziţia copolimerilor prin relaţiile:

$$\begin{aligned} f_{11} + f_{12} &= m_1 \\ f_{22} + f_{21} &= m_2 \\ f_{11} + f_{22} + 2f_{12} &= 1 \end{aligned} \qquad (1.3.2\text{-}18)$$

Utilizând relaţiile 1.3.2-18 se observă că este suficientă o singură determinare a compoziţiei copolimerului (m_1, m_2) pentru a calcula fracţiile de legătură.

Variaţia fracţiilor de legătură în funcţie de compoziţia substratului este aproximativ identică cu cea a probabilităţilor de adiţie.

1.3.3. Studiul copolimerizărilor acrilonitrilului cu acetatul de vinil

Scopul lucrării este însuşirea modului de abordare şi caracterizare a unei perechi de comonomeri prin determinarea constantelor de reactivitate şi a compoziţiei secvenţiale a copolimerilor.

Experimentele se efectuează în patru etape:

- sinteza copolimerilor
- analiza compoziţiei copolimerilor
- determinarea constantelor de copolimerizare
- calculul compoziţiei secvenţiale a copolimerilor.

Scanned with OKEN Scanner

Sinteza copolimerilor

Aparatura

- balon cu trei gâturi cu fund rotund de 500 ml
- agitator
- refrigerent ascendent
- baie de apă
- patru biurete
- termometru până la 150°C
- instalaţie de filtrare la vid
- mojar cu pistil
- ultratermostat
- cilindru de 250 ml.

Materiale

- acrilonitril distilat (ρ = 0,811 *g/ml*; *p.f.* = 78 - 79°C)(*AN*)
- acetat de vinil (ρ = 0,932 *g/ml*; *p.f.* = 72 - 73°C)(*AV*)
- soluţie $K_2S_2O_8$ 5% ($\rho \simeq 1$)
- soluţie $Na_2S_2O_5$ 5% ($\rho \simeq 1$)
- soluţie H_2SO_4 10% ($\rho \simeq 1$)
- apă distilată
- hârtie de filtru.

Modul de lucru

Se vor utiliza amestecurile iniţiale de cauciucuri cu compoziţiile din tabelul 1.3.2-2.

Compoziţiile amestecului iniţial

Tabelul 1.3.2-2.

AN % mol	97	94	90	87	84	81
AN % mol	3	6	10	13	16	19

Cantitatea totală de comonomeri introdusă în experiment este de 20 g.

Reţeta după care se alcătuieşte sistemul de reacţie este următoarea:

- amestec de acrilonitril şi acetat de vinil 100 p.g.
- $K_2S_2O_8$ 1,8 *p.g.*
- $Na_2S_2O_5$ 0,8 *p.g.*
- H_2SO_4 3,5 *p.g.*
- H_2O 93,5% în amestecul de comonomeri.

Scanned with OKEN Scanner

Într-un balon echipat cu termometru, agitator şi refrigerent ascendent amplasat în baia termostatului se introduc H_2O măsurată cu cilindru şi soluţiile de H_2SO_4 şi $Na_2S_2O_5$ (măsurate cu biureta), apoi se introduc comonomerii măsuraţi cu biureta. Se porneşte agitarea. Când sistemul de reacţie ajunge la $60°C$ se introduce soluţia de $K_2S_2O_8$ (măsurată cu biureta). Se lasă reacţia să decurgă 2-5 minute astfel încât să se formeze maximum 2 g copolimer. Suspensia de copolimer formată se filtrează la vid, utilizând o hârtie de filtru în prealabil cântărită la balanţa analitică. Copolimerul se spală de mai multe ori cu apă pentru îndepărtarea comonomerilor nereacţionaţi şi a componenţilor sistemului de iniţiere, după care se aduce, pe hârtia de format A 4, în prealabil cântărită la balanţa analitică. Foaia serveşte pentru împachetarea sub formă de plic farmaceutic a hârtiei de filtru şi a copolimerului. Pe plic se scrie numărul probei şi al grupei şi numele studenţilor. Plicurile astfel pregătite se introduc în etuvă pentru uscare la $80°C$.

După uscare plicurile se cântăresc la balanţa analitică, determinându-se cantităţile de copolimer formate pe baza cărora se calculează conversia.

După îndepărtarea resturilor de hârtie de filtru, copolimerii se mojarează fin, apoi fiecare este ambalat într-un plic farmaceutic separat pe care se scrie numărul probei, numărul grupei şi numele studenţilor. Copolimerii sunt analizaţi în vederea determinării conţinutului procentului de azot prin metoda micro-Durnas sau Kjeldhal.

Prelucrarea rezultatelor

Cunoscând procentul de azot, acesta se raportează la masa atomică a azotului (14), determinându-se numărul de atomi - gram de N_2 dintr-o sută de grame copolimer, deoarece la 1 mol N_2 corespunde 1 mol acrilonitril, acesta reprezintă şi numărul de moli de acrilonitril dintr-o sută de grame de copolimer.

$$\frac{\%\ N}{14} = a$$

Numărul de moli de acetat de vinil din copolimer se determină cu relaţia:

$$\frac{100 - a \cdot 53}{86} = b$$

53 - masa moleculară a acrilonitrilului

86 - masa moleculară a acetatului de vinil.

Fracţiile molare ale comonomerilor din copolimer se calculează astfel:

$$m_1 = \frac{a}{a + b} \qquad m_2 = \frac{b}{a + b}$$

Cunoscând m_1 şi m_2 se calculează raportul lor (n) şi apoi se calculează α, A şi B în relaţia 1.3.2-12.

Toate mărimile de mai sus se trec într-un tabel de forma:

Scanned with OKEN Scanner

	Proba	1	2	3	4	5	6
Monomer							

Mărimile din tabel sunt de ordinea: M_1, M_2, x, $\%N$, a, b, m_1, m_2, n, α, A şi B.

Apoi se construieşte graficul Kelen-Tüdos de unde se detemină r_1 şi r_2.

Cu valorile constantelor de copolimerizare şi cu ecuaţia Mayo-Lewis se calculează şi apoi se trasează diagrama de compoziţie. În continuare se calculează şi se trasează variaţia fracţiilor de legătură în funcţie de compoziţia substratului:

Datele se organizează conform tabelului:

M_1 % mol	90	80	70	60	50	40	30	20	10
M_2 % mol	10	20	30	40	50	60	70	80	90
x									
$n = x\frac{r_1x+1}{r_2+x}$									
m_1									
m_2									
f_{11}									
$f_{12}=f_{21}$									
f_{22}									

Se vor comenta diagrama de compoziţie şi modul de variaţie al fracţiilor de legătură în funcţie de compoziţia substratului.

În final cu relaţiile 1.3.2-14 şi cu valorile Q şi e ale acrilonitrilului din tabelul 1.3.2-1 se vor calcula valorile Q şi e ale acetatului de vinil.

BIBLIOGRAFIE

1. SIMIONESCU, CR., VASILIU-OPREA, CL. - *Tratat de chimia compuşilor macromoleculari* - Bucureşti, vol. I, Editura Didactică şi Pedagogică, 1973, p.509-595.
2. KELEN, T., TÜDOS, F. - *J.Macromol.Sci.Chem.* - A-9,1975 (1)
3. VASILIU OPREA, CL., BULACOVSCHI, V. - *Polimeri. Teoria proceselor de sinteză* - Bucureşti, vol. I, Ed.Tehnică, 1986.

Scanned with OKEN Scanner

1.4. Sinteza compuşilor macromoleculari prin reacţii de poliadiţie

1.4.1. Aspecte teoretice

Poliadiţia constituie procedeul de sinteză a compuşilor macromoleculari ce se desfăşoară printr-o succesiune de reacţii de adiţie a componentelor iniţiale, în prezenţă de activatori, fiecare având drept produs, un compus stabil.

În fiecare reacţie elementară se realizează o legătură chimică intramoleculară, prin regruparea electronilor de valenţă. Formal, crearea acestei legături are loc prin migrarea unor atomi (H) sau a unor grupe de atomi.

Prin caracteristicile sale poliadiţia ocupă o poziţie intermediară între policondensare şi polimerizare având unele trăsături comune cu cele două procedee amintite. Ca urmare, adesea literatura de specialitate nu tratează poliadiţia ca o metodă de sine stătătoare, o parte din sintezele de compuşi macromoleculari de poliadiţie fiind incluse la policondensare iar cealaltă parte la polimerizare.

Apropierea dintre poliadiţie şi policondensare se datorează faptului că ambele reacţii se desfăşoară în trepte şi că fiecărei trepte îi este necesară o anumită energie de activare.

Spre deosebire însă de policondensare, sinteza polimerilor de poliadiţie nu este însoţită de formarea de compus mic molecular şi ca urmare compoziţia chimică a catenelor macromoleculare este identică cu cea a componentelor iniţiale. Din acest punct de vedere procesul de poliadiţie se aseamănă cu cel de polimerizare. Caracterul particular ce departajează totuşi poliadiţia de celelalte două tipuri de metode de sinteză, derivă din aceea că legarea moleculelor de componente iniţiale în catena macromoleculară, nu implică modificarea structurii electronice a legăturilor chimice şi nici a numărului acestora. În cursul sintezei polimerilor de poliadiţie, se formează intermediari stabili (spre deosebire de polimerizare) care nu reacţionează între ei, ci numai cu moleculele componentelor iniţiale (spre deosebire de policondensare).

În marea majoritate a cazurilor, poliadiţia se produce între substanţe bi- sau multifuncţionale dintre care una conţine un atom labil de hidrogen, reacţia în astfel de situaţii numindu-se heteropoliadiţie sau copoliadiţie.

Scanned with OKEN Scanner

Se cunosc şi cazuri când la sinteză participă numai moleculele unei singure componente iniţiale, reacţia numindu-se de homopoliadiţie.

Atât heteropoliadiţiile cât şi homopoliadiţiile au loc sub influenţa unor substanţe activatoare (apă, acizi, alcooli, săruri, alcalii etc.) care intervin doar în primul stadiu al procesului, celelalte etape constând în transmiterea atomului sde hidrogen sau a grupării labile. Fiecare reacţie elementară de adiţie a unei molecule de componentă iniţială are ca efect creşterea catenei cu încă o unitate şi ca urmare masa moleculară creşte cu timpul de reacţie.

Masa moleculară va fi influenţată şi de cantitatea de activator observându-se o proporţionalitate inversă între cele două mărimi.

Dacă se notează cu ***AB*** molecula de activator şi cu ***M*** pe cea a componentei iniţiale, reacţia de homopoliadiţie a acestuia din urmă poate fi schematizată astfel:

$$AB + M \dashrightarrow A - M - B$$

$$A - M - B + M \dashrightarrow A - M - M - B$$

.....

$$A-M(M)_nM-B + M \dashrightarrow A-M(M)_{n+1}M-B$$

Reacţii tipice de homopoliadiţie sunt considerate cele de sinteză a poli-(oxietilenei) în prezenţă de alcool, sau a nylonului-6 din ε - caprolactamă cu apă drept activator.

Studiul polimerizării migratorii (cum se mai numeşte poliadiţia) a heterociclurilor - în particular a ε - caprolactamei - a condus la observaţia că aceasta este o reacţie de echilibru. Întotdeauna din proces se obţinde un amestec polimer-componentă iniţială într-un raport strict determinant, depinzând de condiţiile de reacţie. Dacă se îndepărtează lactama, iar polimerul rămas se încălzeşte până la temperatura la care s-a realizat sinteza lui, atunci în sistem se reformează componenta iniţială în aşa fel încât raportul polimer-componentă iniţială se va reface.

Studiul unui număr mare de compuşi heterociclici a arătat că în unele cazuri, echilibrul este deplasat complet spre formarea de polimer, în timp ce pentru altele în sensul ciclizării (compusul nu dă reacţii de poliadiţie). Unii derivaţi ocupă un loc intermediar, echilibrul instaurându-se la anumite valori ale raportului polimer/compus ciclic.

Scanned with OKEN Scanner

Capacitatea de poliadiţie a heterociclurilor este dictată de numărul atomilor din ciclu precum şi de existenţa substituenţilor (natură, numărul şi poziţia în moleculă a acestora). Astfel, compuşii heterociclici nesubstituiţi, cu mai puţin de 5 şi mai mult de 7 termeni în ciclu, se transformă practic total în polimer, iar la cei cu 5, 6 şi 7 atomi în ciclu, dacă poliadiţionează, reacţia decurge cu instaurarea echilibrului polimer/componentă iniţială.

Dintre reacţiile de heteropoliadiţie (copoliadiţie) de un deosebit interes practic se bucură cele de obţinere a poliuretanilor şi a răşinilor epoxidice. În sinteza celor două tipuri de polimeri se utilizează glicoli care transferă atomi de *H* labil (din grupele - *OH*) celeilalte componente iniţiale (diizocinaţi, respectiv o epiclorhidrină).

Schematic aceste reacţii pot fi scrise astfel:

$$A + B \longrightarrow A - B$$

$$A - B + A \longrightarrow A - B - A$$

$$A - B - A + B \longrightarrow A - B - A - B$$

.....

$$A(B-A)_nB-A + B \longrightarrow A(B-A)_{n-1}-B$$

unde *A* şi *B* sunt cele două componente iniţiale.

Dacă una din cele două componente iniţiale este polifuncţională, se pot forma produşi tridimensionali. Astfel, dacă se utilizează un triizocianat, triol sau triamină şi un partener corespunzător bifuncţional se obţin structuri reticulate.

Prin poliadiţie (homo- sau hetero-) se obţine o gamă largă de compuşi macromoleculari cu proprietăţi dintre cele mai variate: adezivi, fibre, spume, elastomeri sau mase plastice.

BIBLIOGRAFIE

1. VASILIU OPREA, C., BULACOVSCHI, V., NEGULIANU, C. - *Chimie macromoleculară* - Iaşi, vol. I, Curs litografiat, 1978, p.277.
2. VOLLMERT, B. - *Polymer Chemistry* - Springer Velag, New York, 1974, p.236.

Scanned with OKEN Scanner

1.4.2. Sinteza poli-(ε -caprolactamei)

Introducere

Una dintre cele mai importante clase de compuşi macromoleculari, cu implicaţii în industria textilă, o constituie poliamidele. În general ele se caracterizează printr-o bună filabilitate a topiturilor şi prin indici fizico-mecanici remarcabili ai fibrelor şi firelor.

În ţara noastră se produce, în special la Săvineşti, poliamida-6, numită comercial Relon, prin poliadiţia la presiune atmosferică sau ridicată a ε -caprolactamei, activată de apă.

Aspecte teoretice:

Poliamidele cunoscute şi sub denumirea de nylon-uri corespund unor structuri generale de forma:

$-[CO-R-CO-NH-R'-NH]_n-$ (a) sau

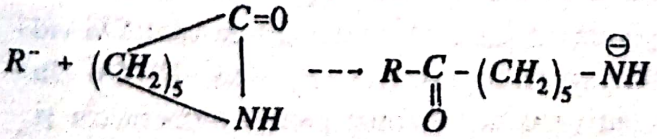
$-[CO-R-NH]_n-$ (b)

Poliamidele se pot obţine: polimerizarea şi poliadiţia ciclurilor, polimerizarea izocianaţilor, policondensarea acizilor dicarboxilici sau derivaţilor acestora cu diaminele, homopolicondensarea aminoacizilor.

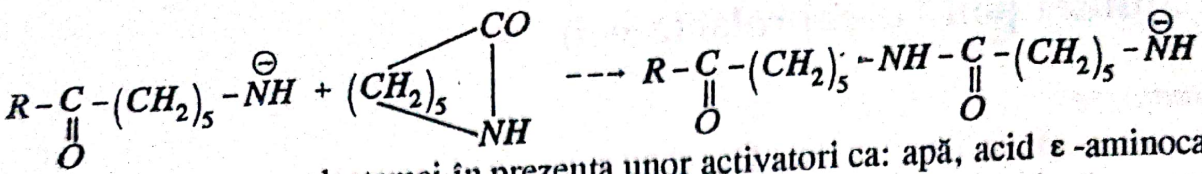
Polimerizarea combinaţiilor ciclice la compuşi macromoleculari liniari este specifică şi amidelor ciclice. Reacţia de obicei se petrece în prezenţa catalizatorilor anionici. Capacitatea de polimerizare a monomerilor ciclici depinde de dimensiunia ciclului, natura heteroatomului din ciclu, de numărul şi poziţia substituenţilor. δ -Butirolactama conţinând 5 termeni poate polimeriza anionic la temperaturi joase; totuşi poliamida formată se depolimerizează în prezenţa iniţiatorilor la $60-80°C$ cu formarea monomerului. Ciclul cu 6 termeni (δ - valerolactamă) este de asemenea polimerizabil. ε - caprolactama (7 termeni în ciclu) polimerizează atât cationic cât şi anionic, formând poliamide cu masă moleculară mare.

Polimerii obţinuţi din ε - caprolactamă în prezenţa catalizatorilor anionici la temperaturi ridicate au mase moleculare mari iniţial, care descresc la încălzirea prelungită a produsului şi în final se atinge o stare de echilibru. Această modificare a masei moleculare se datoreşte reacţiilor de transamidare între catenele mari şi cele mici.

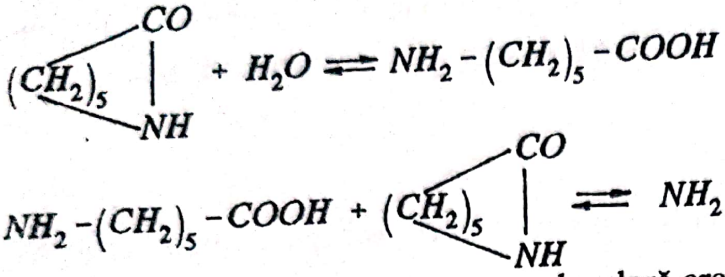
Polimerizarea ε - caprolactamei cu iniţiatori anionici este o reacţie cu adevărat înlănţuită şi se poate schematiza astfel:



Scanned with OKEN Scanner



Reacţia ε - caprolactamei în prezenţa unor activatori ca: apă, acid ε -aminocapronic sau benzoic, amine etc. este o reacţie tipică de poliadiţie ce decurge după un mecanism treptiform:



Cu creşterea conversiei masa moleculară creşte. Prin adaosul unor cantităţi mici de compuşi monofuncţionali care sunt capabili să reacţioneze cu capetele catenelor poliamidice prin reacţii de amidare (exemplu: acid benzoic C_6H_5-COOH) este posibil controlul masei moleculare. Datorită transamidării şi hidrolizei legăturilor amidice se atinge un echilibru de distribuţie a masei moleculare.

Poli-(ε - caprolactama) sintetizată la $250-270°C$ conţine 10-12% lactamă şi oligomeri ciclici şi liniari, după atingerea echilibrului. Aceştia pot fi izolaţi prin extracţie cu apă sau cu alcooli inferiori şi identificaţi cromatografic.

Scopul lucrării: însuşirea metodelor de polimerizare anionică şi de poliadiţie a ε - caprolactamei şi compararea proprietăţilor poliamidei - 6 de polimerizare, cu cea de poliadiţie.

Materiale şi aparatură

Materiale

ε - Caprolactamă
Acid ε - aminocapronic
Na - metalic sau *NaOH*

Aparatură

- Balon cu trei gâturi, 25 ml
- Agitator mecanic
- Termometru
- Balon, 50 ml cu adaptor

Modul de lucru

a) ***Poliadiţia ε - caprolactamei activată de acidul ε - aminocapronic***

ε - Caprolactama este recristalizată de două ori din ciclohexan şi este uscată la vid pe pentaoxid de fosfor (P_2O_5), 48 de ore la temperatura camerei $(P_t = 68-69°C)$. Un balon cu trei gâturi, de 250 ml, prevăzut cu agitator, adaptor pentru termometru şi barbotor de gaz inert, cu refrigerent, este dezaerat prin evacuarea aerului cu gaz inert.

Scanned with OKEN Scanner

Apoi 90 g (0,8 mol) caprolactamă pură şi 10 g (76,2 mmol) acid ε - aminocapronic se introduc în balon şi se încălzesc în atmosferă de azot pe baia de nisip sau aliaj Wood. După topirea amestecului de reacţie, se adaptează termometrul. La $140°C$ se porneşte agitarea şi temperatura se măreşte progresiv până se atinge $250°C$. După 5 ore se obţine o topitură practic incoloră, vâscoasă care se poate trage în fire cu o baghetă din sticlă.

Topitura se toarnă rapid într-o capsulă de porţelan înainte de a se întări. La nevoie polimerul se mai topeşte folosind un bec Bunsen.

Poliamida obţinută, poli-(ε - caprolactamă) sau nylon-6, se topeşte la $216°C$. Întrucât ea conţine oligomeri ciclici şi chiar polimer se supune extracţiei cu apă caldă.

b) ***Polimerizarea ε - caprolactamei cu iniţiatori anionici***

Într-un balon de 50 ml, cu fund rotund se introduc 25 g (0,22 moli) ε - caprolactamă, după ce în prealabil aerul a fost îndepărtat prin introducerea azotului şi se încălzeşte până la 80 – $100°C$. La caprolactama topită se adaugă 0,04-0,05 $\%Na$ metalic sub formă de dispersie în xilen. În locul Na metalic se poate folosi $NaOH$, NaH, $LiAlH_4$. Amestecul ε - caprolactamei cu sarea sa de sodiu este stabil câteva ore la $80-100°C$. Prin adaptorul de la gâtul balonului se introduce (în balon) o capilară fină care să ajungă până aproape de fundul balonului şi se barbotează un curent slab de azot. Se continuă încălzirea balonului la $255-265°C$ pe o baie de nisip. Polimerizarea care se declanşează spontan durează aproximativ 5 minute; ea poate fi urmărită prin viteza cu care barbotează azotul la creşterea vâscozităţii mediului de reacţie.

Poliamida se toarnă repede într-o capsulă de porţelan. Dacă topitura de polimer se menţine la $255-265°C$ mai mult de 6 minute degradările devin evidente.

Prelucrarea rezultatelor

Se determină vâscozitatea relativă a poliamidelor obţinute în ambele metode, în soluţie de acid sulfuric 40 % (vezi 2.1.2).

Se discută rezultatele obţinute.

BIBLIOGRAFIE

1. SZWARC, M. - *Carbanions, Liveing Polymers and Electron Transfer Processes* - Wiley-Interscience, N.Y.1968.
2. SOLOMON, D., H. - *Step Growth Polymerization* - M.Dekker, N.Y. 1972.
3. SORENSON, W.R., CAMPBELL, T.,W. - *Preparative Methods of Polymer Chemistry Interscience Publishers* - Inc., New-York, 1961.
4. BRAUN, D., CHERDRON, H., KERN, W. - *Plasticeskoe rukovodstvo po sintezu i issledovaniu svoistv polimerov* - traducere din germană, Moskva, „Izd-vo Himie", 1976.

Scanned with OKEN Scanner

1.4.3. Sinteza poliuretanilor (PU)

Introducere

PU constituie o clasă de compuşi macromoleculari relativ nouă, dar cu utilizări în cele mai diverse domenii: mase plastice, fire şi fibre, elastomeri, adezivi, spume rigide sau flexibile etc. Această largă utilizare a lor se datoreşte în primul rând varietăţii mari a materiilor prime din care pot fi sintetizaţi şi proprietăţilor ce le au, dintre care se remarcă rezistenţa mare la tracţiune, la sfâşiere, la abraziune, elasticitate ridicată, stabilitatea deosebită la acţiunea solvenţilor, a agenţilor chimici şi a factorilor de mediu. Deşi au costuri de fabricaţie mari, producţia lor a crescut rapid şi se prevede, dezvoltarea în continuare a producţiei de *PU*/1/.

Sunt utilizaţi în special în industria constructoare de maşini ca elemente de etanşare în medii cu hidrocarburi şi uleiuri, ca piese cu rezistenţă mare la şocuri repetate, la fabricarea pielii sintetice, a spumelor, a firelor şi a fibrelor elastice etc. /2/.

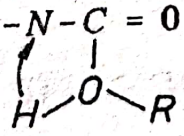
Aspecte teoretice ale sintezei PU

PU se obţin prin reacţii de copoliadiţie a izocaianaţilor cu substanţe având hidrogen labil. Reactivitatea deosebită a izocianaţilor se datoreşte structurii grupei izocianice şi a radicalului de care se leagă. Gruparea izocianică, datorită efectelor electronice din structura ei, poate lua următoarele forme limită:

$$-\overset{(-)}{N}-\overset{(+)}{C}=0 \dashrightarrow -N=C=0 \dashrightarrow -N=\overset{(+)}{C}-\overset{(-)}{O}$$

Se observă că oxigenul şi azotul, mult mai electronegativi decât carbonul îl pozitivează pe acesta. Măsurătorile de dipol au indicat că N este încărcat mai negativ decât O. Deci reacţiile grupei izocianice, de exemplu cu un alcool, vor debuta printr-un atac nucleofil la atomul de C cu formarea unui ion oxonium (în acest caz) care ulterior se stabilizează prin transferarea protonului la N.

$$-N=C=O + H-O-R \dashrightarrow -N-C=0 \dashrightarrow -NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR$$



Pentru a favoriza etapa a doua a reacţiei este preferabil ca gruparea izocianică să fie legată de substituenţi atrăgători de electroni care să polarizeze mai puternic legătura dublă $N = C$ şi să mărească densitatea de electroni la azot, facilitând astfel transferul protonului la acesta. Din acest motiv se preferă izocianaţii aromatici, a căror nucleu are efect atrăgător de electroni.

În principiu izocianaţii pot reacţiona cu următorii compuşi cu H labil conducând la structurile menţionate mai jos /4/.

$Ar-N=C=O + HOR \dashrightarrow Ar-NH-C-OR$ uretan

$Ar-N=C=O + H_2N-R \dashrightarrow Ar-NH-C-NH-R$ uree

Scanned with OKEN Scanner

$$Ar-N=C=O + R-COOH \xrightarrow{-CO_2} Ar-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \text{ amidă}$$

$$Ar-N=C=O + HOH \dashrightarrow Ar-NH_2 + CO_2 \text{ (expandare)}$$

Atomii de hidrogen din „uretani", „uree" şi „amidă" sunt labili şi pot reacţiona cu noi grupări izocianice conducând la următoarele structuri:

$$-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O- + Ar-N=C=O \dashrightarrow \begin{array}{c} -N-C-O- \\ | \quad\ \ \| \\ O=C \quad O \\ | \\ NH \\ | \\ Ar \end{array} \text{ alofanat}$$

$$-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH + Ar-N=C=O \dashrightarrow \begin{array}{c} -N-C-NH- \\ | \quad\ \ \| \\ O=C \quad O \\ | \\ NH \\ | \\ Ar \end{array} \text{ biuret}$$

$$-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}- + Ar-N=C=O \dashrightarrow \begin{array}{c} -N-C- \\ | \quad\ \ \| \\ C=O \quad O \\ | \\ NH \\ | \\ Ar \end{array} \text{ aciluree}$$

În cazul utilizării unor diizocianaţi în reacţie cu dioli sau diamine, aceştia vor conduce cu viteză foarte mare la formarea unor polimeri liniari (poliuretani sau poliuree), în timp ce reacţiile de reticulare decurg cu viteze mult mai mici, în special în cazul obţinerii alofanaţilor.

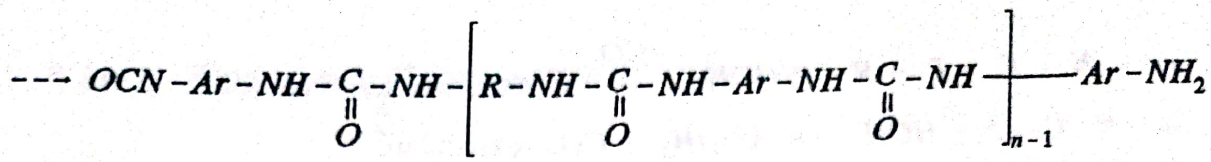
Obţinerea polimerilor liniari de tip poliuretan şi poliuree se face conform reacţiilor:

$$n\ OCN-Ar-NCO + nHO-R-OH \dashrightarrow$$

$$\dashrightarrow OCN-Ar-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\left[R-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-Ar-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\right]_{n-1}-R-OH$$

poliuretan liniar

$$n\ OCN-Ar-NCO + nH_2N-R-NH_2 \dashrightarrow$$



poliuree

Proprietăţile poliuretanilor ca şi ale poliureei depind esenţial de natura şi structura radicalilor organici de care se leagă; dacă aceştia au masa moleculară mică se obţin mase plastice rigide, iar dacă masa lor moleculară creşte, produsele devin din ce în ce mai elastice şi mai flexibile.

În continuare se vor aborda numai poliuretanii, iar dintre aceştia numai elastomerii poliuretanici (*EPU*).

EPU se obţin prin reacţia unui diizocianat - cel mai frecvent aromatic - cu un poliester-diol sau cu un polieter-diol. În cazul *EPU* de turnare se preferă poliester-diolii, iar din categoria acestora cel mai utilizat este poli(etilenglicoladipatul) (*PEGA*) cu mase moleculare de 2000-3000. Deoarece componenta diizocianică este în exces, din reacţie rezultă un macrodiizocianat în amestec cu diizocianatul în exces. Acest amestec se mai numeşte prepolimer, de unde şi faza din proces se numeşte impropriu prepolimerizare, deşi în cauză este o reacţie de heteropoliadiţie.

În continuare amestecul cu denumirea de prepolimer este tratat cu un diol mic molecular (eventual cu o diamină) numit prelungitor de catenă, care conduce la formarea cu diizocianatul în exces a unui poliuretan şi în acelaşi timp participă la reacţii de reticulare.

Dintre prelungitorii de de catenă mai utilizaţi sunt: etilenglicolul (*EG*), 1,3-propandiolul, 1,4-butandiolul, 1,5-pentandiolul, dietilenglicolul (*DEG*) trietilenglicolul etc.

Ca diizocianaţi mai utilizaţi sunt:
1,5-naftalendiizocianatul(*NDI*),1,4-fenilen-diizocianatul(*FDI*),2,4-toluilen-diizocianatul (*TDI*), 4,4'-difenilen-metan-diizocianatul (*MDI*), 4,4'-difenilen-izopropiliden-diizocianatul şi 4,4'-difenil-diizocianatul (*DBDI*).

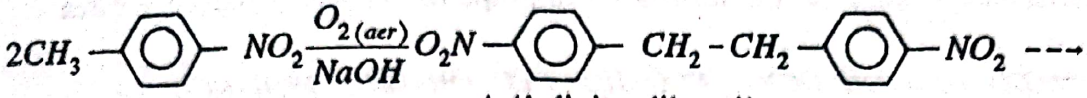
În ţara noastră, după o tehnologie proprie elaborată la Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" Iaşi /5,6/ se obţin poliuretani din *DBDI* cu *PEGA* şi 1,4-butandiol, etilenglicol sau dietilenglicol. Aceşti polimeri sunt înregistraţi sub marca „Moldotan".

În funcţie de indexul izocianic, definit prin relaţia de mai jos, se pot obţine Moldotan-*T*, elastomer termoplastic ($I = 100$) nereticulat sau Moldotan *D* - elastomeri duri reticulaţi ($1 > 100$).

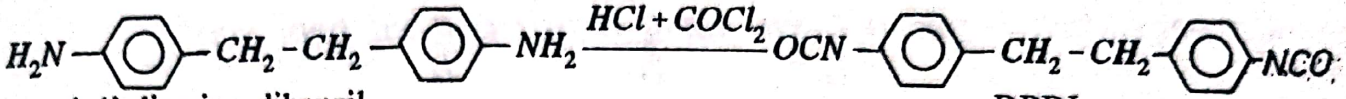
$$I = \frac{\text{nr.moli DBDI}}{\text{nr.moli PEGA + nr.moli glicol}} \cdot 100$$

Scanned with OKEN Scanner

DBDI se fabrică la FIBREX Săvineşti din *p*-nitrotoluen conform reacţiilor /7/:



4,4'-dinitrodibenzil



4,4'-diamino-dibenzil DBDI

PEGA se obţine la FIBREX Săvineşti prin policondensarea acidului adipic cu etilenglicol în exces pentru a obţine mase moleculare în jur de 2.000.

O reţetă mai frecvent utilizată pentru producerea Moldotanului *D* este:

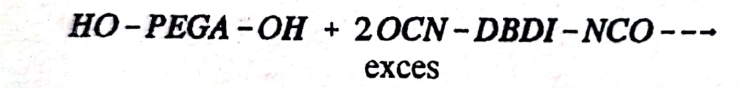
DBDI 3,5 moli	(29,59 % masă)
PEGA (M=2000) 1 mol (produs deshidratat)	(63,97 %)
DEG 2,23 moli	(7,43 % masă)

Produsele de tip Moldotan *D* se obţin prin următoarele faze:

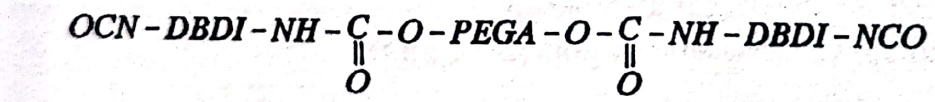
- prepolimerizarea *DBDI* cu *PEGA*
- amestecarea cu *DEG* şi turnarea în forme (matriţe)
- reticularea ,
- structurarea poliuretanului.

În faza de prepolimerizare la 110 - 130°*C* şi vid se introduc cantităţile de *DBDI* şi *PEGA* conform reţetei. În cca.20-30 min. se formează „prepolimerul" care este un amestec de macrodiizocianat şi *DBDI* nereacţionat.

Macrodiizocianatul rezultă astfel:

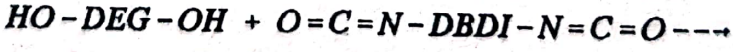


exces

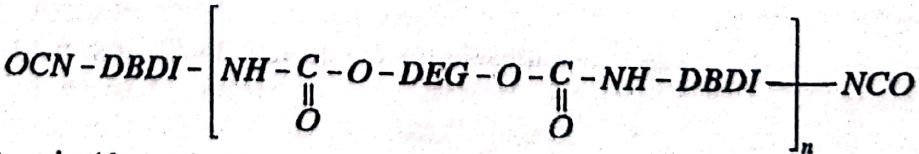


La amestecarea „prepolimerului" cu *DEG* au loc următoarele reacţii:

1. *DEG* reacţionează cu *DBDI* formând macromolecule de poliuretan, cu masa moleculară relativ mică deoarece grupele izocianice sunt în exces.



exces



unde *n* este mic (de ordinul unităţilor).

Scanned with OKEN Scanner

2. O parte din *DEG* reacţionează cu macrodiizocianatul *OCN~~NCO* şi cu *DBDI* ducând la creşterea catenei care va fi terminată tot în grupe izocianice, deoarece acestea sunt în exces.

OCN-DBDI-NCO+HO-DEG-OH+OCN~~NCO+HO-DEG-OH+ONC-DBDI-NCO---

OCN-DBDI-NH-C(=O)-O-DEG-O-C(=O)-NH~~NH-C(=O)-O-DEG-O-C(=O)-NH-DBDI-NCO

Amestecul „prepolimerului" cu *DEG* la $80°C$, în decurs de 3-4 minute reacţionează, mărind catenele macromoleculare şi în plus începe şi reacţia de reticulare prin grupele izocianice libere, conducând la structuri de tip alofanat, deci turnarea în matriţe trebuie să se facă în timpul menţionat. Dacă se depăşeşte acest timp polimerul devine solid şi nu mai poate fi turnat.

Definitivarea formării structurilor reticulate de tip alofanat, care au rolul sulfului în cauciucul vulcanizat, se produce în timpul structurării *PU*. Aceasta se realizează prin menţinerea obiectelor demulate din matriţe, în etuve termostatate la $80-110°C$ timp de cel puţin 24 ore. Structurarea *PU* este de fapt un tratament termic care favorizează reacţiile de alofanare.

Produsele astfel preparate se caracterizează prin bună rezistenţă la uleiuri şi hidrocarburi, rezistenţă la tracţiune ~500 kgf/cm^2, alungire la rupere 660%, duritate Shore A de 85-95° *ShA*, proprietăţi care le încadrează în categoria cauciucurilor dure rezistente la ulei şi hidrocarburi.

Scopul lucrării este însuşirea modului de obţinere a poliuretanilor.

Aparatura şi materialele necesare

1. *Aparatura*

- balon cu fund rotund, cu trei gâturi de 200 ml
- termometru de contact $0-150°C$ sau $100-200°C$
- agitator tip *KPG* sau agitator magnetic cu plită (preferabil)
- şlif pentru racordare la vid
- instalaţie de producere a vidului
- racord tip *T* spre sursa de azot
- baie de ulei sau nisip, termoreglabilă
- pahar Berzelius de 200 ml
- agitator cu paletă
- cilindru gradat de 10 ml
- tăviţă metalică din tablă (inox) cu dimensiunile L=12 cm, l=8 cm şi h=1 cm
- etuvă termoreglabilă.

Scanned with OKEN Scanner

2. *Materiale*

- *DBDI*
- *PEGA*
- *DEG*
- azot
- unsoare siliconică.

Modul de lucru

Se cântăresc 29,5 g *DBDI* şi 63,97 g *PEGA* (deshidratat) şi se introduc într-un balon cu fund rotund cu trei gâturi, de 200 ml, echipat cu un termometru de contact (0 - 180° *C*), agitator tip *KPG* (se poate utiliza şi un agitator magnetic cu plită) şi racord la o instalaţie de producere a vidului care poate fi şi o trompă de apă. Pe traseul vidului se face un racord la o sursă de azot.

Balonul este amplasat într-o baie de ulei sau mai bine de nisip, cu termoreglare. Se porneşte încălzirea şi se face legătura la vid. Temperatura se fixează la 120° *C*. Când masa de reacţie se topeşte şi devine lichidă se porenşte agitarea. După atingerea temperaturii de 120° *C* reacţia mai durează cca. 30 minute. Se sparge vidul cu azot şi se decuplează balonul de la instalaţie. Conţinutul balonului este turnat într-un pahar Berzelius de 200 ml (formă înaltă) în care se introduce un agitator cu paletă, cu turaţie mare. Se porneşte agitarea şi apoi se adaugă 6,6 ml *DEG*. După 40-60 sec. conţinutul paharului este turnat într-o tăviţă metalică în prealabil siliconizată, aşezată pe o baie de nisip termostat la 110° *C*. În cca. 4 minute se produce întărirea polimerului. După cca. 30, min. de la turnare plăcile de *PU* se scot din formă (tăviţă) şi se introduc într-o etuvă termostatată la 110° *C* unde se menţin cca. 24 h. Se obţin plăci cu aspect uniform.

BIBLIOGRAFIE

1. M.I.U. - *Studiu privind polimerii uretanici Vulkolan* - Bucureşti, 1965.
2. RUSU, M., NICU, M., FILIP, R.,I. - *Iniţiere în operarea proceselor chimice, partea III* - I.P.I., 1991.
3. VASILIU, OPREA, C., BULACOVSCHI, V., NEGULIANU, C. - *Chimie macromoleculară* - Vol.I, Editura I.P.I., 1978, p.297-305.
4. BUIST, J., M. - *Advances in Polyurethane Techn.* - Mac Loreen and sons, London, 1968.
5. CARACULACU, A. - *Brevet RSR* - 51473/1968.
6. CARACULACU, A. - *Brevet RSR* - 61753/1970.
7. CARACULACU, A., CARACULACU, GE., - *J.Macromol.Sci.Chem.* - A22 (5-7) p.631-652, 1985.

Scanned with OKEN Scanner

1.5. Sinteza compuşilor macromoleculari prin reacţii de policondensare

1.5.1. Aspecte teoretice

1.5.1.1. Definiţie, clasificare /1-3/.

Sokolov defineşte policondensarea ca fiind un proces de sinteză a compuşilor macromoleculari ce decurg prin interacţiunea componentelor iniţiale bi- sau multifuncţionale, în care fiecare act de creştere a catenei este cel mai adesea evident reversibil şi este însoţit de dispariţia a 2 centri activi şi formarea unui produs stabil. Prin centri activi se înţeleg grupe funcţionale, ioni, radicali liberi sau complecşi.

Policondensările în care componentele iniţiale sunt bifuncţionale conduc la polimeri liniari (policondensări liniare) iar dacă un component iniţial are funcţionalitatea cel puţin 3, în raport cu procesul respectiv, atunci rezultă produse reticulate (policondensări tridimensionale).

După numărul componentelor iniţiale, policondensările pot fi:

- homopolicondensări - la proces participă o singură componentă iniţială ce conţine 2 grupe funcţionale capabile să interacţioneze (hidroaxiacizi, amino-acizi etc.)

$$nx\text{-}A\text{-}y \rightleftharpoons x\text{-}(A)_n\text{-}y + (n-1)xy$$

- heteropolicondensări sau copolicondensări. La proces participă două sau mai multe componente iniţiale bifuncţionale. Dacă se doresc grade de polimerizare mari, atunci grupele funcţionale de un anume tip (a) trebuie să fie numeric egale cu partenerele lor de reacţie (b).

$$na\text{-}A\text{-}a + nb\text{-}B\text{-}b \rightleftharpoons a\text{-}(A\text{-}B)_n\text{-}b + (2n-1)ab$$

Policondesările sunt procese de echilibru. La unele policondensări acesta este evident, motiv pentru care se numesc policondensări de echilibru (policondensările liniare) şi au valori ale constantelor de echilibru de până la 10. Sunt policondensări ce au constante de echilibru de $10^4 - 10^6$, deci practic echilibrul este deplasat total spre produse. Acestea se numesc de neechilibru (policondensările tridimensionale).

După tehnica prin care se efectuează policondensarea acestea pot fi: masă (topitură), soluţie, suspensie, emulsie şi interfaţă.

1.5.1.2. Mecanismul reacţiilor de policondensare /1-3/

Policondensările pot să se desfăşoare în prezenţa unui catalizator şi atunci se numesc policondensări catalizate, sau în absenţa catalizatorilor, când rolul acestora este jucat de

Scanned with OKEN Scanner

o grupă funcţională a unei componente iniţiale, caz în care se numesc autocatalizate.

Policondensările sunt procese treptiforme, produsul ficărei reacţii (treaptă) este stabil şi are aceeaşi funcţionalitate ca şi reactanţii din care provin. Exemplu în homopolicondensare:

$$x\text{-}A\text{-}y + x\text{-}A\text{-}y \rightleftharpoons x\text{-}A_2\text{-}y + xy$$

Dimerii formaţi pot reacţiona între ei sau cu o nouă moleculă de componenţă iniţială.

$$x\text{-}A_2\text{-}y + x\text{-}A\text{-}y \rightleftharpoons x\text{-}A_3\text{-}y + xy$$

trimerul

$$x\text{-}A_2\text{-}y + x\text{-}A_2\text{-}y \rightleftharpoons x\text{-}A_4\text{-}y + xy$$

tetramerul

Reacţia continuă între di, tri şi tetrameri formându-se tetra, hexa-, octomeri şi aşa mai departe până la polimeri cu grade de polimerizare mari care se află în echilibru cu componenta iniţială.

Pe baza mecanismului prezentat, ar părea posibil ca la sfârşitul procesului de policondensare în sistem să fie o singură macromoleculă cu un grad de polimerizare enorm. În fapt cum se va vedea mai jos această extrapolare este imposibilă.

În cazul heteropolicondensărilor mecanismul este acelaşi, cu deosebire că la proces participă 2 componente iniţiale $a\text{-}A\text{-}a$ şi $b\text{-}B\text{-}b$ unde a şi b sunt funcţiile reactante,

$$a\text{-}A\text{-}a + b\text{-}B\text{-}b \rightleftharpoons a\text{-}A\text{-}B\text{-}b + ab$$

$$a\text{-}A\text{-}B\text{-}b + a\text{-}A\text{-}a \rightleftharpoons a\text{-}A\text{-}B\text{-}A\text{-}a + ab$$

sau

$$a\text{-}A\text{-}B\text{-}b + a\text{-}A\text{-}B\text{-}b \rightleftharpoons a\text{-}A\text{-}B\text{-}A\text{-}B\text{-}b + ab$$

ş.a.m.d.

După cum se observă policondensarea poate fi privită ca un proces al grupelor funcţionale. De altfel funcţionalitatea sistemului are un rol major în desfăşurarea procesului /4/. Prin funcţionalitatea sistemului se înţelege numărul de moli de grupe funcţionale care revin unui mol de componente iniţiale, se notează cu f. În policondensare, conversiei i se zice grad de avansare sau grad de desăvârşire (p). Funcţionalitatea şi gradul de avansare sunt unite cu gradul de polimerizare $(\overline{GP})$ prin relaţia lui Carothers.

$$p = \frac{2}{f}\left(1 - \frac{1}{\overline{GP}}\right)$$

care, pentru policondensările liniare $(f=2)$, devine:

$$p = 1 - \frac{1}{GP} \text{ sau } \overline{GP} = \frac{1}{1-p}$$

din care se vede că la conversii foarte ridicate 99,9% deci $p = 0{,}999$, $\overline{GP} = 1000$. Dar

Scanned with OKEN Scanner

obținerea unor astfel de parametri este foarte anevoioasă datorită vâscozității sistemului, condițiilor hidrodinamice și nu în ultimul rând existenței echilibrului polimer-componente inițiale. În policondensare se obțin grade de polimerizare de ordinul sutelor. De altfel la concluzii similare se ajunge din studiul termodinamicii policondensării.

1.5.1.3. Echilibrul de policondensare /1-3/

Privind policondensarea ca o reacție a grupelor funcționale, o treaptă oarecare a procesului poate fi simbolizată astfel:

$$a-A-a + b-B-b \xrightarrow{K} a-A-B-b + ab$$

iar concentrațiile componentelor reactante se pot exprima prin cele ale grupelor funcționale.

Deci constanta de echilibru va fi:

$$K = \frac{[A-B][ab]}{[a][b]}$$

Se admite că la timpul $t=0$ în sistem se găsesc 1 mol grupe funcționale a și tot atâtea grupe b. După un timp oarecare gradul de avansare va fi p deci în sistem vor mai fi $1-p$ grupe funcționale de tip a și b, p legături $A-B$ și numai n molecule compus micmolecular ab, care în vederea deplasării echilibrului este permanent eliminat din sistem deci $n<<p$; înlocuind în expresia constantei de echilibru se găsește:

$$K = \frac{np}{(1-p)^2}$$

care în ipoteza că funcționalitatea sistemului este 2 și că $p \dashrightarrow 1$ conduce la

$$\overline{GP} = \sqrt{\frac{K}{n}}$$

La policondensările de echilibru se pot realiza grade de polimerizare acceptabile numai dacă n este foarte mic.

1.5.1.4. Cinetica reacțiilor de policondensare /1-3/

Ca și termodinamica policondensării și cinetica acestuia poate fi abordată prin intermediul unei reacții funcționale.

Dacă policondensarea este catalizată, atunci ea poate fi simbolizată astfel:

$$-a + -b \xrightarrow{cz} \text{produse}$$

Scanned with OKEN Scanner

pentru care ecuaţia de viteză va fi:

$$-\frac{d[a]}{dt} = -\frac{d[b]}{dt} = k'[a][b][cz]$$

deoarece [cz] e mică şi constantă ea se încorporează în constanta de viteză. $k = [k'][cz]$. Din necesitatea echimolecularităţii grupelor funcţionale:

$$[a] = [b] = C$$

rezultă:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2$$

După separarea variabilelor şi integrare se găseşte:

$$\overline{GP} = kC_0t + 1$$

unde C_0 este concentraţia iniţială a grupelor funcţionale.

În cazul policondensărilor ce se desfăşoară în absenţa catalizatorilor reacţia poate fi scrisă:

$$-a + -b \xrightarrow{a} \text{Produse}$$

iar $[a] = [b]$

deci $-\frac{dC}{dt} = kC^3$

care conduce la

$$\overline{GP^2} = 2kC_0^2 + 1$$

După cum se vede, din punct de vedere cinetic gradul de polimerizare depinde de concentraţia grupelor funcţionale şi de timp, în mod diferit, funcţie de modul în care se realizează cataliza.

1.5.1.5. Factorii de care depinde policondensarea

Din mecanimsul, termodinamica şi cinetica policondensării rezultă că aceasta este influenţată în principal de următorii factori:

- raportul reactanţilor şi concentraţia lor
- prezenţa şi proporţia substanţelor monofuncţionale
- temperatură
- presiune
- durata procesului
- natura şi proporţia catalizatorilor
- reacţiile secundare policondensării
- hidrodinamica procesului

Scanned with OKEN Scanner

- solvenţii şi în general de mediile de reacţie.

Analiza influenţei fiecărui factor în parte nu face obiectul acestui capitol, dar se subliniază că studierea acestor aspecte, care se corelează şi intercondiţionează, demonstrează că procesele reale de policondensare sunt mult mai complicate decât aşa cum rezultă din cele anterior discutate şi că realizarea lor industrială, la nivelul de calitate dorit, reclamă o cunoaştere temeinică a fenomenologiei policondensării.

Detalii privind subiectul în discuţie se pot găsi în /1-3/.

1.5.1.6. Tehnici de policondensare

Policondensarea poate fi condusă în masă (topitură), soluţie, suspensie, emulsie şi interfacială.

Sub aspectul alcătuirii sistemelor şi conducerii, tehnicile de policondensare se aseamănă cu cele de polimerizare.

Pentru detalii la subiect, vezi /1,2/.

1.5.1.7. Tipuri de polimeri obţinuţi prin policondensare

Prin policondensare liniară se obţin poliamide, poliesteri, poliimide, polieteri etc. /1-6/, iar prin policondensare tridimensională răşini fenolice, carbamidice, alchidice etc. /1-6/.

BIBLIOGRAFIE

1. SIMIONESCU, CR., I., BULACOVSCHI, V. - *Tratat de chimia compuşilor macromoleculari* - vol. III, Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1976.
2. VASILIU, OPREA, C., BULACOVSCHI, V. - *Polimeri - Teoria proceselor de sinteză* - vol.I, Bucureşti, Editura Tehnică, 1988, p.46, 204-217, 395-414.
3. VASILIU, OPREA, C., BULACOVSCHI, V., NEGULIANU, C. - *Chimie macromoleculară* - vol.I, I.P.I., 1978, p.305-403.
4. BLAGA, A., ROBU, A. - *Chimia şi tehnologia polimerilor pentru pelicule* - Editura Tehnică, Bucureşti, 1977, p.22-26.
5. ASANDEI,N., GRIGORIU, A. - *Chimia şi structura fibrelor* - Editura Academiei RSR, Bucureşti, 1983, p.229-231; 284-305; 310-311.
6. CALISTRU, E. - *Tehnologia fibrelor sintetice* - Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1966, p.70-83.

Scanned with OKEN Scanner

1.5.2. Cinetica transesterificării şi sinteza poli(etilentereftalatului) (*PET*)

Introducere

PET /1/ este un polimer cu o pondere ridicată în industria de fire şi fibre. El se poate obţine prin policondensarea în topitură (masă) a acidului tereftalic cu etilenglicol sau din dimetiltereftalat (*DMT*) şi etilenglicol (*EG*) prin transesterificare şi apoi prin homopolicondensarea în topitură a diglicoltereftalului (*DGT*) /2/. Procesele tehnologice pot fi continui sau discontinui. În ţara noastră se fabrică *PET* din *DMT*.

Aspecte teoretice

PET se obţine în două faze:

- transesterificarea *DMT* cu *EG*
- homopolicondensarea *DGT*.

Transesterificarea PET cu EG

Reacţia principală a procesului este:

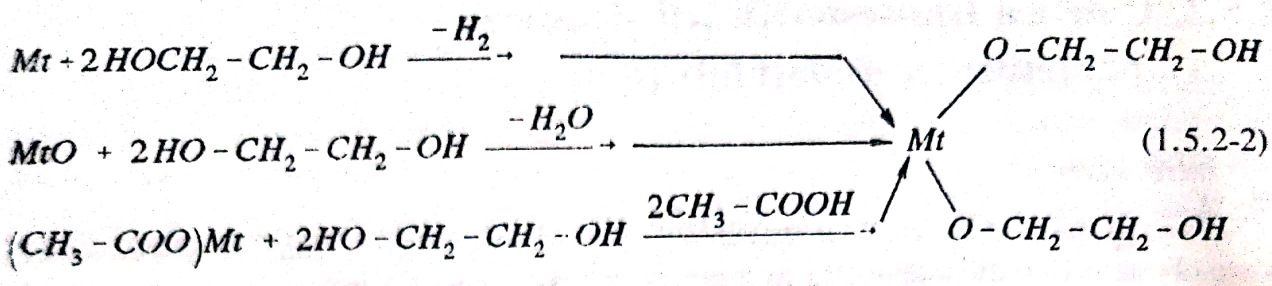
$$\underset{DMT}{CH_3-OOC-C_6H_4-COOCH_3} + 2\underset{EG}{HO-CH_2-CH_2-OH} \overset{K}{\rightleftharpoons} 2CH_3OH + \underset{DGT}{HO-CH_2-CH_2-OOC-C_6H_4-COOCH_2-CH_2-OH} \qquad (1.5.2.\text{-}1)$$

Transesterificarea /3/ se produce la temperaturi superioare celei de topire a *DMT* (140°*C*) deoarece *DMT* este solubil în *EG* numai în stare topită. Temperaturile de operare sunt cuprinse în intervalul 165 - 200°*C* /4/. *EG* fierbe la 197,4°*C*.

Pentru mărirea vitezei de reacţie se utilizează catalizatori care pot fi: metale (*Mt*), oxizi metalici (*MtO*) sau săruri, în special acetaţi de *Zn*, *Ca*, *Mg*, *Cd*, *Pb*.

Mecanismul reacţiei în prima fază constă în formarea anionului glicolat prin interacţiunea catalizatorilor cu *EG* urmată de disocierea glicolilor.

Scanned with OKEN Scanner



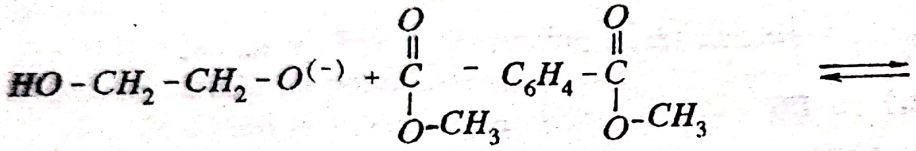
(1.5.2-2)

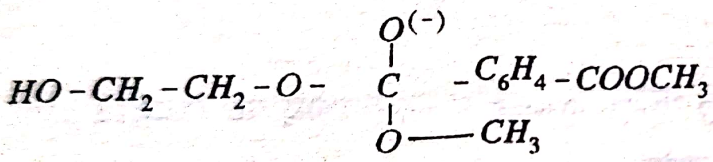
glicolaţi

În mediu de *EG* glicolaţii disociază:

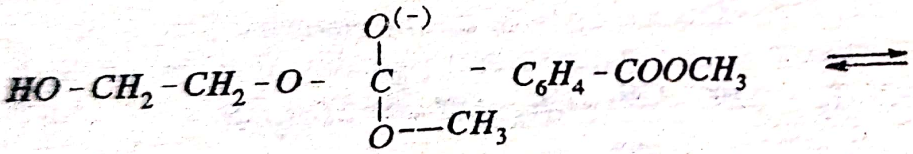
$$Mt(-O-CH_2-CH_2-OH)_2 \rightleftharpoons Mt^{2+} + 2HO-CH_2-CH_2O^- \qquad (1.5.2.-3)$$

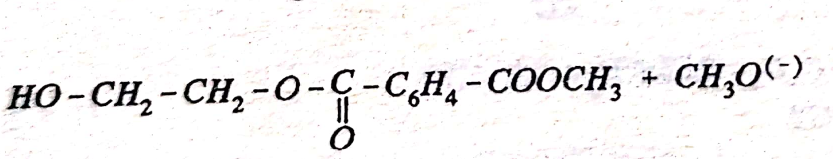
Anionul glicolat produce transesterificarea după un mecanism Ingold AcB_2:





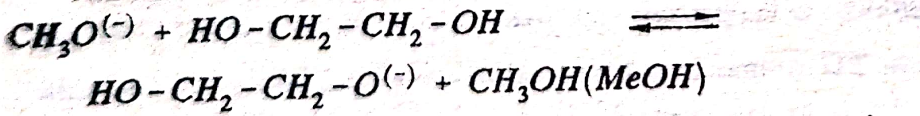
(1.5.2.-4)





(1.5.2.-5)

Anionul metoxid se stabilizează prin reacţia cu *EG*; regenerând componenta activă.



(1.5.2.-6)

Deoarece procesul decurge la temperaturi superioare celei de fierbere a *MeOH* $(64,7°C)$, acesta distilă pe măsură ce se formează, asigurând astfel deplasarea totală a echilibrului spre formarea *DGT*.

Etapa determinantă de viteză este reacţia 1.5.2.-4, deci odată cu creşterea concentraţiei ionilor glicolat creşte viteza de reacţie, iar această concentraţie depinde de echilibrul reacţiei 1.5.2.-3 de unde rezultă influenţa catalizatorului asupra procesului.

Scanned with OKEN Scanner

Cinetica reacţiei este de ordinul *I*.

$$-\frac{d[DMT]}{dt} = k[DMT] \qquad (1.5.2.-7)$$

unde k este constanta vitezei de reacţie, iar $[DMT]$ reprezintă concentraţia curentă a *DMT* în mol/l.

Ecuaţia 1.5.2.-7 integrată ia forma

$$\ln\frac{[DMT]_0}{[DMT]} = kt \qquad (1.5.2.-8)$$

unde $[DMT]_0$ este concentraţia *DMT* la începutul procesului.

Cinetica transesterificării se urmăreşte uşor măsurând volumul de metanol care distilă.

Pentru deplasarea mai rapidă şi mai eficientă a echilibrului reacţiei în proces se introduce un exces de 0,1-0,4 mol *EG* deoarece constanta de echilibru (*K*) a reacţiei 1 depinde de raportul *EG/DMT* şi de temperatură conform datelor din tabelul 1.5.2.-1.

Dependenţa constantei de echilibru de raportul reactanţilor şi de temperatură

Tabelul 1.5.2.-1

Raport molar EG/DMT	Temperatura (°C)	K
1,8	180	3,25
1,8	195	3,42
0,9	180	3,04
0,9	195	3,29

După cum se observă transesterificarea este un proces uşor endoterm, motiv pentru care se recomandă să se lucreze la temperaturi cât mai ridicate.

Pe lângă reacţia de bază în procesul transesterificării se mai produc:

- deshidratarea *EG* la acetaldehidă
- hidroliza *DMT* cu formarea acidului tereftalic
- policondensări cu formare de oligomeri
- policondensarea *EG* din care rezultă poli(etilen glicol).

Sfârşitul reacţiei de transesterificare se apreciază după cantitatea de *MeOH* distilată. Când reacţia s-a terminat, se ridică temperatura la $220-240°C$, pentru îndepărtarea prin distilare a excesului de etilenglicol, astfel încât în vasul de reacţie rămâne numai *DGT*, eventuali produşi ai reacţiilor secundare şi catalizatorii. În această fază se poate trece la

Scanned with OKEN Scanner

cea de a doua etapă a procesului homopolicondensarea.

Homopolicondensarea

Homopolicondensarea este în fapt tot o reacţie de transesterificare din care rezultă *PET* şi *EG*

$$nHO-CH_2-CH_2-OOC-C_6H_4-COOCH_2-CH_2-OH \rightleftharpoons (n-1)HOCH_2-CH_2-OH +$$
$$DGT$$
$$+HO\left(-CH_2-CH_2-OOC-C_6H_4-COO\right)_n-CH_2-CH_2-OH \qquad (1.5.2.-9)$$

Reacţia are loc în topitură, la temperaturi de $240-270°C$, în prezenţă de catalizatori-oxizi metalici, se preferă Sb_2O_3.

Pentru deplasarea echilibrului spre formarea unor polimeri cu mase moleculare mari se operează la un vid de 1-2 mm Hg, când se îndepărtează prin distilare *EG*. Masa de reacţie este agitată (50-60 rot/min).

Mecanismul reacţiei de homopolicondensare este similar cu al transesterificării, deci şi cinetica şi termodinamica procesului sunt asemănătoare.

Procesul de policondensare este însoţit de reacţii secundare în care se formează oligomeri ciclici şi de reacţii de degradare termică din care rezultă: apa, *CO*, aldehida acetică, acid tereftalic. O parte din produşii degradării termice produc degradarea chimică a poliesterului prin scindarea macromoleculelor acestuia.

Procesul policondensării *DGT* poate fi urmărit prin cantitatea *EG* distilată şi prin vâscozitatea topiturii de polimer.

PET se caracterizează prin următoarele proprietăţi: este o masă cornoasă, transparentă, cu temperatura de topire $254-260°C$, cu masa moleculară medie de cca.25.000 $(\overline{GP} \approx 130)$, cu un conţinut maxim de cenuşă de 0,001 % şi cu maxim 0,5 % compuşi iniţiali.

Scopul lucrării este determinarea cineticii transesterificării şi obţinerea *PET*.

Aparatura şi materiale necesare

Aparatura:

- baie de nisip cu încălzire electrică reglabilă (8)
- balon cu trei gâturi cu fund rotund de 250 ml (7)
- termometru cu şlif sau cu dop de $200°C$ (1)
- termometru de contact cu mercur $150-300°C$ (5)
- agitator cu *KPG* (6)
- coloană de fracţionare protejată cu şnur de azbest (3)
- refrigerent descendent (2)
- pahar Berleius de 1 litru

Scanned with OKEN Scanner

- cilindru gradat de 100 ml cu şlif (4)
- piesă de legătură tip Würtz
- instalaţie pentru producerea şi măsurarea vidului
- cilindru gradat
- biuretă de 100 ml.

Se alcătuieşte instalaţia din figura 1.5.2.-1.

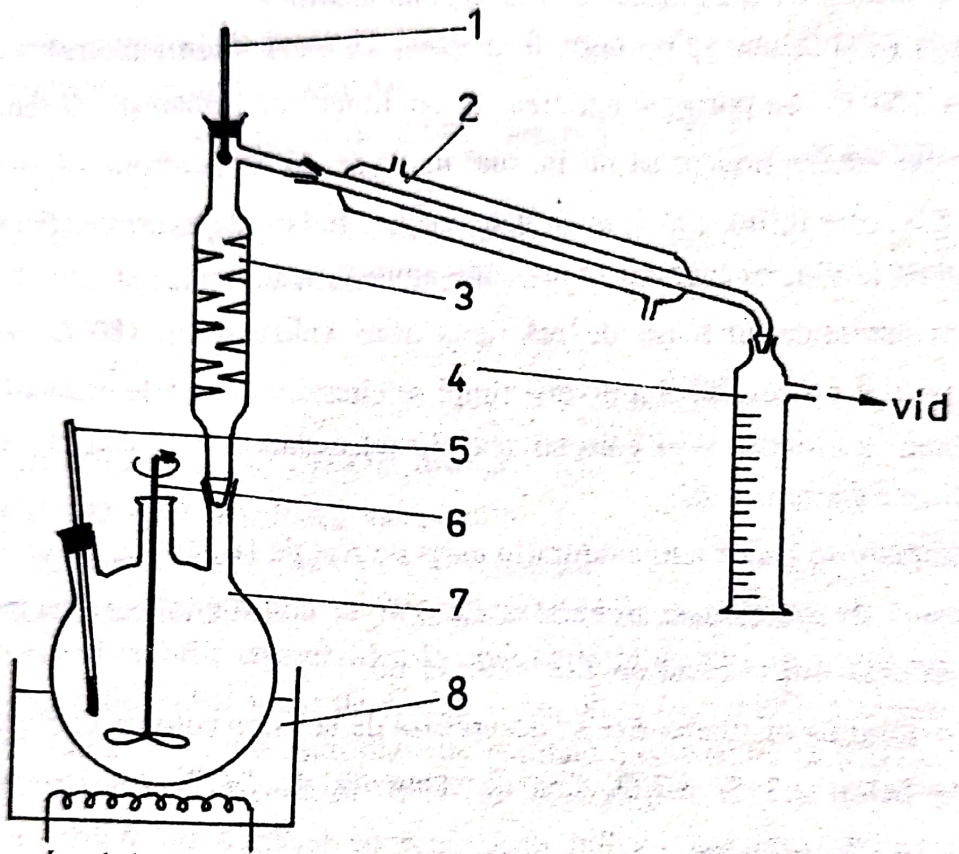


Fig.1.5.2.-1. *Instalaţie pentru transesterificare şi policondensare (Semnificaţiile cifrelor din figură sunt menţionate la aparatură).*

Materiale:

- *DMT*
- *EG*
- acetat de magneziu
- Sb_2O_3.

Modul de lucru

Reţeta după care se alcătuieşte masa de reacţie pentru transesterificare este:

Scanned with OKEN Scanner

DMT . . . . . 1 mol (M_{DMT} = 184 *g/mol*)

EG . . . . . 2,5 moli (M_{EG} = 62 *g/mol*; d = 1,114 *g/ml*)

$(CH_3CO_2)_2MG$ 0,3% față de *DMT*.

În balon se introduc 77,1 g *DMT* cântărit la balanța analitică, 55,6 ml *EG* măsurat cu biureta și 0,23 g catalizator cântărit la balanța analitică.

Instalația fiind făcută, se pornește încălzirea. La început termometrul de contact (5) este fixat la 180°*C*. Se pornește agitarea. În continuare se urmărește ca temperatura la vârful coloanei de fracționare să nu fie mai mare de 65°*C* pentru a asigura separarea eficientă a *EG*, care refluxează în mediul de reacție. În faza de transesterificare instalația nu este cuplată la vid, ea lucrând la presiune atmosferică.

Când temperatura în masa de reacție a atins valoarea de 180°*C* se consideră momentul $t=0$ al procesului. La diverși timpi se citește volumul de metanol colectat în cilindru. Când în cilindru s-au colectat cca. 30 ml metanol se consideră că reacția de transesterificare s-a terminat.

În continuare se ridică temperatura în masa de reacție la 240°*C*, iar temperatura la vârful coloanei de fracționare trebuie să fie 197°*C* corespunzătoare temperaturii de distilare a *EG*. Distilă excesul de *EG*, cca. 11 ml.

Când se termină distilarea *EG* se decuplează de la balon coloana de fracționare. Se introduce în balon 0,3 % SB_2O_3 față de cantitatea de *DMT*, respectiv 0,23 g. Se cuplează la balon, prin intermediul unei piese de legătură tip Würtz, refrigerentul descendent, cu cilindrul gradat în prealabil golit.

După introducerea Sb_2O_3 începe faza de homopolicondensare. Temperatura se ridică la 270°*C*, iar când se constată că debitul de *EG* care distilă începe să scadă, se cuplează cilindrul la instalația de vid. Presiunea se reduce treptat până la limita de vidare a instalației de producere a vidului utilizată. Preferabil este ca presiunea rezidulaă să fie sub 2 mm *Hg*. Când, în aceste condiții, nu mai distilă *EG* se consideră policondensarea terminată. Se decuplează balonul de la instalație și se toarnă topitura de *PET* într-un pahar Berzelius de 1 l, în care s-au introdus 500 ml apă distilată.

Scanned with OKEN Scanner

Prelucrarea şi interpretarea rezultatelor

Înlocuind în ecuaţia 1.5.2.-3 concentraţiile prin conversii (x) expresia devine:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} \qquad (1.5.2.-10)$$

Conversia se defineşte prin relaţia:

$$x = \frac{N}{N_0} \qquad (1.5.2.-11)$$

unde N_0 este numărul de moli de ***DMT*** la $t=0$, iar N este numărul de moli de ***DMT*** care au reacţionat la un moment dat.

$$N_0 = \frac{\text{cantitatea de DMT cîntărită}}{M_{DMT}} = \frac{77,6}{194} = 0,4 \ moli$$

Numărul de moli de ***DMT*** (N) reacţionat se calculează cunoscând volumul (V) de metanol distilat la timpul respectiv cu relaţia:

$$N = \frac{2 \rho V}{M}$$

în care:

V - numărul de ml de CH_3OH distilat

$\rho = 0,792 \ g/ml$ densitatea metanolului

$M = 32 \ g/mol$ - masa molară a metanolului.

Conform reacţiei 1.5.2.-1 la un mol de ***DMT*** se formează 2 moli metanol.

Cunoscând valorile conversiilor la diverşi timpi de reacţie se calculează cu relaţia 1.5.2.-10 valorile constantelor de viteză, iar apoi se face media acestora (k_m) care va reprezenta valoarea cea mai apropiată de realitate a constantei de viteză.

Datele se ordonează conform tabelului 1.5.2.-2.

Mărimi cinetice

Tabelul 1.5.2.2.-2.

t(min)	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8
V (ml)	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6	V_7	V_8
N (mol)	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6	N_7	N_8
k (min^{-1})	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8

$$k_m = \frac{\sum_{i=1}^{8} k_i}{8} \ (min^{-1})$$

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. ASANDEI, N., GRIGORIU, A. - *Chimia şi structura fibrelor* - Editura Academiei, 1983, p.229-250.
2. SIMIONESCU, CR., BULACOVSCHI, V. - *Tratat de chimia compuşilor macromoleculari* - vol.3, Editura Didactică şi Pedagogică Bucureşti, 1976.
3. VASILIU-OPREA, C., BULACOVSCHI, V., - *Polimeri, Teoria proceselor de sinteză* - vol.I, Editura Tehnică, Bucureşti, 1986, p.397-405.
4. ROZMARIN, GH., TWARDOCHLIEB, EM., - *Fibre poliesterice - Chimie şi tehnologie* -Editura Tehnică, Bucureşti, 1974.

Scanned with OKEN Scanner

1.5.3. Cinetica policondensării în topitură a acidului adipic cu etilenglicol

Aspecte teoretice

Poliesterii reprezintă acei polimeri în macromolecula cărora se găseşte funcţia esterică:

$$HO-(CH_2)_x-O\left[\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_y-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-(CH_2)_x-O\right]_n-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_y-COOH$$

Obişnuit, poliesterii liniari sunt solubili în cloroform, diclorbenzen şi acid formic. Proprietăţile poliesterilor depind în mare măsură de compoziţia lor. Poliesterii alifatici se topesc adesea la temperaturi mai mici de 100°C (temperatura de topire creşte cu creşterea numărului de grupări metilenice între grupările esterice) şi pot da cu uşurinţă reacţia de hidroliză (saponificare). În acelaşi timp poliesterii acizilor dicarboxilici aromatici sau cicloalifatici cu diolii sunt produse cu temperatură de topire ridicată care se hidrolizează greu (exemplu poliesterii acidului tereftalic cu etilenglicolul sau 1,4-dimetoxi-ciclohexanul). Astfel de poliesteri se utilizează în industria fibrelor şi peliculelor. Poliesterii alifatici sintetizaţi în exces de diol (ex.poli-(etilenglicol adipatul) (PEGA))

$$HO-CH_2-CH_2-O\left[-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-O\right]_n-H$$

pot constitui componenta dihidroxilică necesară sintezei poliuretanilor flexibili.

Poliesterii se obţin în mod obişnuit prin următoarele tipuri de reacţii:

- policondensarea hidroxiacizilor
- policondensarea diolilor cu acizi dicarboxilici
- policondensarea diolilor cu derivaţii acizilor dicarboxilici (exemplu anhidride, cloruri sau esteri);
- poliadiţia lactonelor prin deschidere de ciclu.

Pentru accelerarea reacţiilor de policondensare în cele mai multe cazuri se utilizează catalizatori acizi sau bazici şi anume: acizi tari ca acidul p-toluen-sulfonic, oxizii metalelor (dioxid de plumb - PbO_2; trioxid de stibiu - Sb_2O_3) săruri ale metalelor alcaline şi alcalinopământoase (acetaţi, benzoaţi sau alcoolaţi).

Policondensarea hidroxiacizilor alifatici se conduce de obiei în topitură şi se obţin poliesteri macromoleculari utilizând ca substanţe de plecare acizii hidroxiacetic, α-hidroxipropionic sau ricinoleic. Totuşi la interacţiunea acestor combinaţii predomină

Scanned with OKEN Scanner

reacţiile de ciclizare intramoleculară cu formarea lactonelor (esteri ciclici). Capacitatea de ciclizare este determinată de numărul grupărilor hidroxil şi carboxil şi este notabilă la acizii γ-hidroxibutiric, δ-hidroxivalerianic şi ε-hidroxicapronic.

Acizii carboxilici aromatici, de asemenea, pot participa la reacţia de policondensare cu formarea poliesterilor macromoleculari.

Policondensarea diolilor cu acizii dicarboxilici se desfăşoară, în majoritatea cazurilor, în topitură. Totuşi, în acest caz nu întotdeauna se obţin poliesteri macromoleculari deoarece, fie substanţele iniţiale, fie polimerii care se formează manifestă instabilitate la temperaturi ridicate. Mai mult, vitezele reacţiilor între dioli şi acizi dicarboxilici, adesea, sunt foarte mici. În astfel de cazuri, este util să se folosească derivaţi ai acizilor dicarboxilici (anhidride sau esteri) în locul acizilor. Pentru obţinerea poliesterilor cu mase moleculare foarte mari se utilizează reacţiile de policondensare în soluţie, la temperaturi ridicate.

Scopul lucrării: Se urmăreşte procesul de policondensare în topitură a acidului adipic cu etilenglicol, prin evaluarea indicelui de aciditate, în combinaţiile în care echilibrul reacţiei este deplasat în sensul formării polimerului prin evacuarea continuă a apei din sistem.

Materiale şi aparatură

Acid adipic
Etilenglicol
Acetonă

Balon cu trei gâturi
Agitator mecanic
Refrigerent ascendent
Termometru, 200° C
Capsulă de porţelan
Dispozitiv de culegere a apei (Dean-Starck)

Modul de lucru

Acidul adipic 29,2 g (0,2 moli) se introduc într-un balon cu 3 gâturi prevăzut cu refrigerent ascendent, termometru şi dispozitiv de culegere a apei (Dear-Starck) conform fig.1.5.3.1. Apoi se adaugă 12,4 g (0,2 moli) etilenglicol. Reacţia se conduce pe o baie de aer la temperatura de 175 – 185° C (în masa de reacţie). După atingerea temperaturii de reacţie se porneşte agitarea şi acest moment se consideră timpul zero al reacţiei. După o jumătate de oră de la începutul reacţiei se ia probă cu ajutorul unei pipete într-un pahar (de 100 ml) în prealabil cântărit.
Probele se vor extrage din mediul de reacţie la intervale de câte 20 minute, (5 probe) şi li se va determina indicele de aciditate.

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea indicelui de aciditate

Cantitatea de grupe carboxilice conţinute într-un polimer se caracterizează prin indicele de aciditate şi se poate determina titrând cu o soluţie alcoolică de hidroxid alcalin proba de polimer.

$$-COOH + NaOH\ (KOH) \dashrightarrow -COONa(K) + H_2O$$

Pentru determinarea conţinutului de grupe carboxilice se ia o probă de polimer de 0,500-1,000 g care se dizolvă într-un solvent potrivit 25 ml (acetonă) într-un vas conic de 100 ml. Proba dizolvată se titrează cu o soluţie alcoolică de *KOH* 0,5 n în prezenţă de fenolftaleină. În prealabil se verifică aciditatea acetonei.

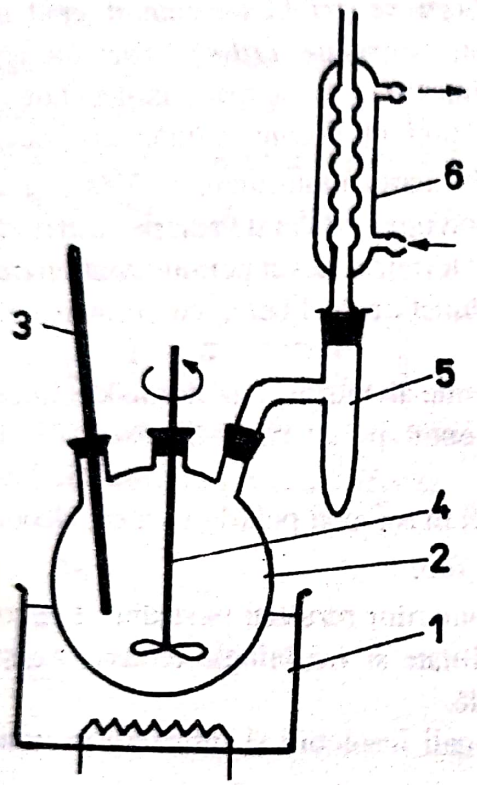


Fig.1.5.3.-1. *Instalaţie pentru policondensarea acidului adipic cu etillenglicol.*

Indicele de aciditate reprezintă cantitatea în mg de *KOH* necesară pentru neutralizarea grupelor carboxilice libere conţinute într-un gram de polimer.

Indicele de aciditate se va calcula cu formula:

$$Y \cdot a = \frac{a \cdot c \cdot 10^{-3}}{g}$$

a - numărul de ml de soluţie *KOH* 0,5 n consumaţi la titrare

c - concentraţia soluţiei de *KOH* exprimată în *g/ml*

g - masa substanţei luată în lucru exprimată în *g*.

Se va trasa graficul $Y.a$ - timp şi se va comenta rezultatul.

Se va calcula randamentul în polimer funcţie de cantitatea de apă eliminată în timpul reacţiei.

BIBLIOGRAFIE

1. SOKOLOV, L., B. - *Osnovî sinteza polimerov metodom polikondensaţii* - Izd-vo Himia, Moskva, 1979.
2. LOSEV, Y., P., TEDOTOVA, O., YA., - *Practikum po himii vysokomolekuliarnîh soedenenii* - Izd.2-e, M,Hoshimizdat, 1962.
3. PINNER, S., H., - *A Practical Course in Polymer Chem.* - Oxford-London, New-York-Paris, 1961.
4. KABANOV, V.,A., - *Practicum no vysokomolekuliarnîh soedineniam* -Moskva, Himia, 1985.

Scanned with OKEN Scanner

1.5.4. Reacţii de policodensare a monomerilor tri- sau multifuncţionali. Polimeri tridimensionali

1.5.4.1. Aspecte teoretice

Policondensarea componentelor iniţiale multifuncţionale permite obţinerea unor structuri polimere reticulate, procesul numindu-se policondensare tridimensională. Caracteristica unui astfel de proces este apariţia ***fazei de gel*** la un anumit grad de avansare al reacţiei, numit ***punct de gelifiere*** sau ***conversie critică***. Faza de gel corespunde formării în sistem a unei reţele infinite, în care catenele macromoleculare se leagă între ele într-o macromoleculă gigant. Polimerii obţinuţi la conversii mai mici decât cea critică se caracterizează prin valori coborâte ale masei moleculare (~5000) şi se numesc ***prepolimeri***. Aceşti compuşi păstrează un potenţial ridicat de reacţie, astfel că, introducerea unor adaosuri şi aplicarea unui tratament termic adecvat permite continuarea procesului de policondensare pe seama grupelor funcţionale libere, cu formarea de produse infuzibile şi insolubile.

Cei mai uzuali prepolimeri de acest tip sunt răşinile alchidice, fenolformaldehidice, carbamidice. Etapele ce caracterizează sinteza unor polimeri tridimensionali de policondensare sunt:

Stadiul A: în care se formează oligomeri solubili în solvenţi polari (acetonă, alcool) fuzibili la temperaturi sub $120°C$ şi hidrolizabili la rece.

Stadiul B: corespunde formării (pe seama oligomerilor rezultaţi în stadiul *A*) unor produse intermediare de policondensare, cu solubilitate şi fuzibilitate redusă. Aceşti compuşi probează o bună stabilitate faţă de apa caldă.

Stadiul C: - în care apar compuşi tridimensionali insolubili şi infuzibili în urma încălzirii polimerilor rezultaţi în faza B.

1.5.4.2. Sinteza răşinilor fenolformaldehidice

Aspecte teoretice

Răşinile fenolformaldehidice sunt produsele reacţiei de condensare dintre fenol sau derivaţi ai acestuia, cu aldehida formică. Policondensarea celor doi reactanţi conduce la compuşi cu structură şi proprietăţi diferite, funcţie de natura şi raportul acestora şi de *pH*-ul mediului de reacţie. Astfel, se obţin fenoplaste termoplastice (novolacuri) sau termoreactive (răşini rezolice).

Novolacul se obţine în cazul unui raport mare de fenol faţă de aldehida formică ($\geq 1,25$) şi al unui *pH* acid (catalizatori HCl, H_2SO_4, $HOOC-COOH$). Răşina rămâne

Scanned with OKEN Scanner

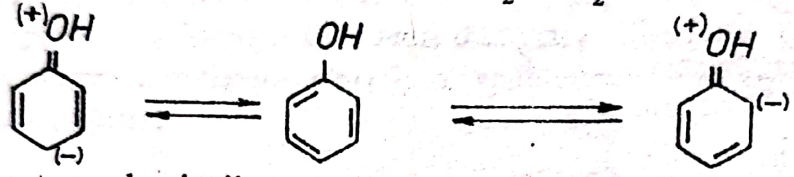
solubilă în solvenți polari și fuzibilă la temperaturi ridicate (200 - 250° C), chiar în condiții de păstrare îndelungată. Aceste rășini nu se întăresc prin încălzire.

Rezolii se formează la un exces de aldehidă folosind catalizatori bazici (NH_4OH, $Ba(OH)_2$) sau acizi. Prin încălzire sau chiar la rece, rezolii pot trece în compuși macromoleculari tridimensionali insolubili și infuzibili. Obținerea rășinilor rezolice parcurge cele trei stadii amintite, care poartă, în acest caz, denumiri specifice și anume: faza de rezol, rezitol și rezită.

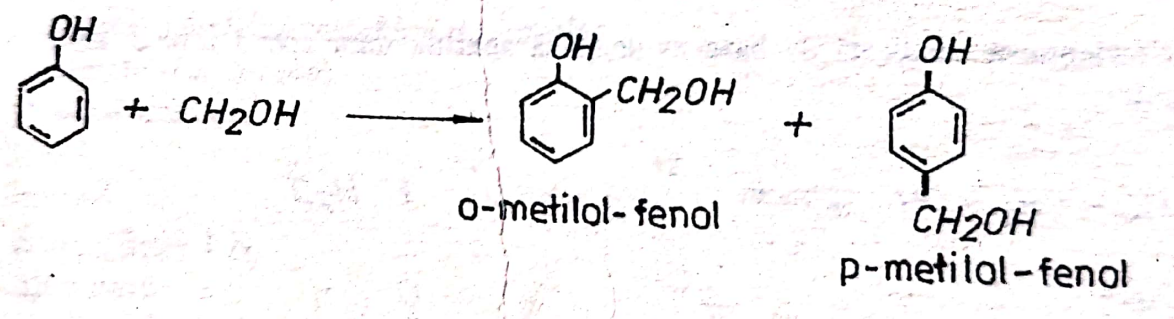
Deși mecanismul de formare a polimerilor nu este pe deplin elucidat, în cazul obținerii novolacului se admite că intermediar se formează alcoolii *o*- și *p*-hidroxibenzilici și 4,4′; 2,2′- și 2,4′-dihidroxidifenilmetan conform reacțiilor:

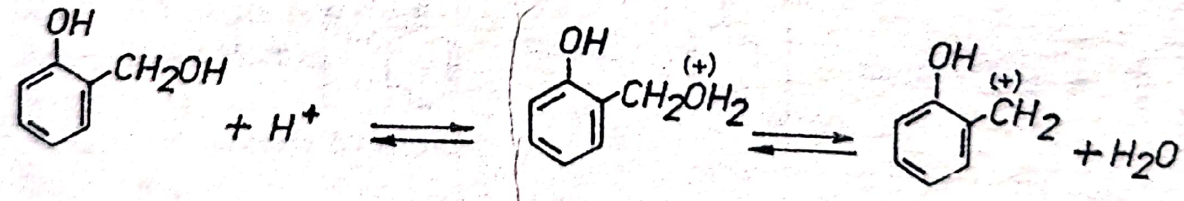
$$CH_2 = O + H_2O \rightleftharpoons HO-CH_2-OH$$

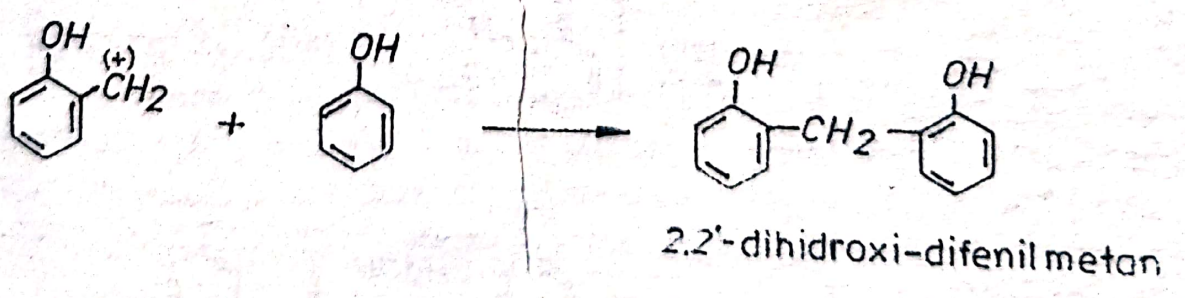
$$HO-CH_2-OH + H^{(+)} \rightleftharpoons HO-CH_2-OH_2 \rightleftharpoons HO-CH_2^{(+)} + H_2O$$



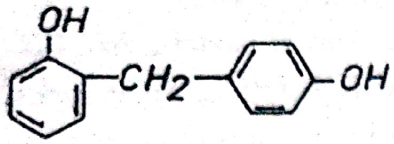
Creșterea densității de electroni în pozițiile orto și para ale fenolului favorizează atacul electrofil al ionului $^{(+)}CH_2OH$.



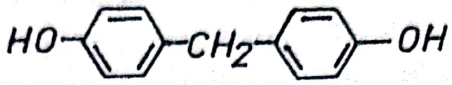




Analog se formează şi compuşii intermediari de tipul:

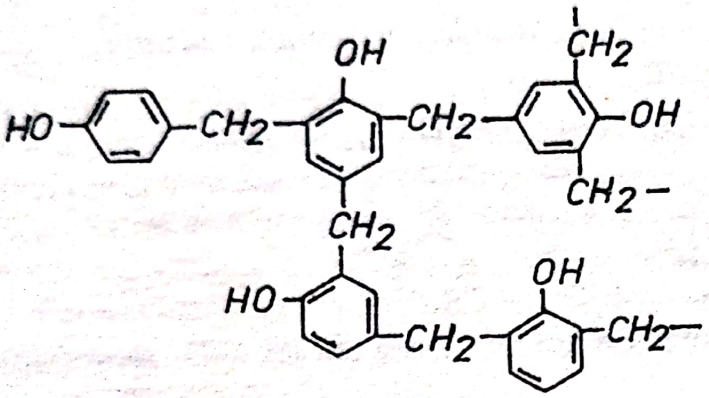


2,4'-dihidroxi-difenilmetan

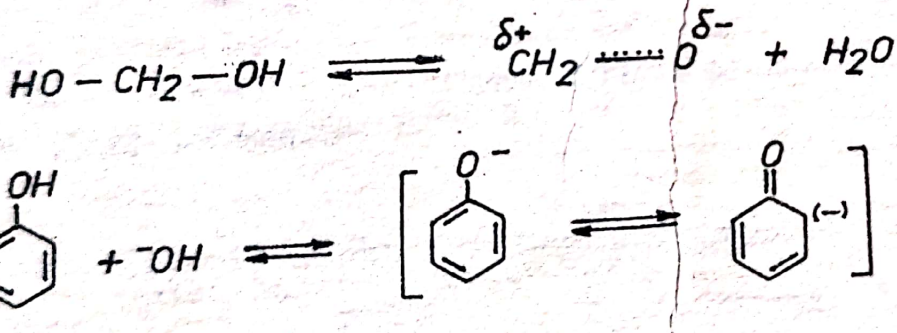


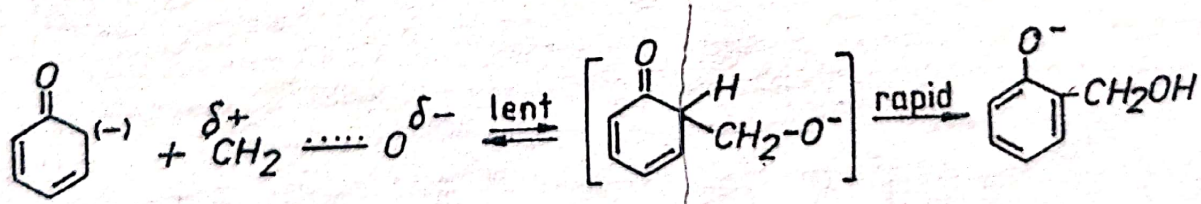
4,4'-dihidroxi-difenilmetan

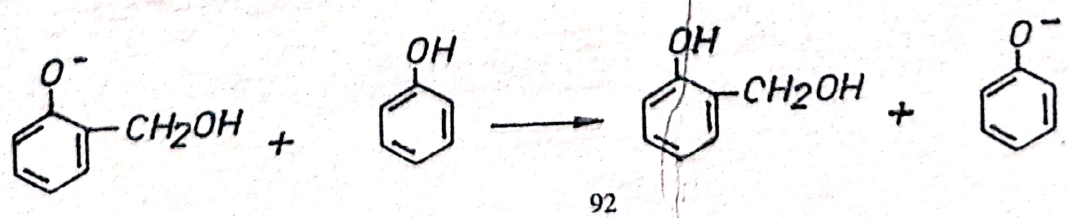
Răşinile de tip novolac constau dintr-un amestec de oligomeri, în principal, liniari şi eventual ramificaţi, în care unităţile fenolice sunt legate între ele prin punţi metilenice:



Condensarea catalizată de baze evidenţiază apariţia unor specii ionice, conform ecuaţiilor:







Astfel de reacţii au loc în prima fază a obţinerii răşinilor rezolice (faza de rezol) la un raport aldehidă/fenol = 1,5÷3 când, se obţine un amestec complex de mono-, di-, trimetilolfenol şi produse di- sau trinucleare metilolate.

Faza de întărire a rezolilor (trecerea la produse insolubile şi infuzibile) este precedată de neutralizarea sau chiar de trecerea sistemului la un *pH* acid. Reticularea implică, în principal, formarea de punţi metilenice şi metilen eterice, obţinându-se structuri complexe tridimensionale.

Trebuie subliniat faptul că novolacurile pot trece în rezite şi invers, dacă se aplică tratamente adecvate. Astfel transformarea novolacului în răşină termoreactivă se poate face prin tratarea acestuia cu hexametilentetramină (urotropină) şi înlocuirea catalizatorului acid cu unul bazic; transformarea se face treptat trecând de la faza rezol la cea de rezită.

Este posibil şi un proces invers, de obţinere a novolacului din rezită prin tratarea acesteia din urmă cu fenol sau derivaţi.

Fenoplastele se folosesc ca prafuri de presare, agenţi de întărire, coloranţi, pentru obţinerea unor lubrefianţi, adezivi, a materialelor plastice stratificate sau pentru impregnarea hârtiei.

Scopul lucrării

Obţinerea unei răşini fenol-formaldehidice tip novolac sau de tip rezol.

A. ***Răşini fenol-formaldehidă tip novolac***

Materiale şi aparatură

Reactivi necesari:

Fenol

Formol

HCl, soluţia 1 N

Aparatura

Balon cu 3 gâturi de 500 ml

Refrigerent ascendent

Motor de agitare

Agitator cu închidere hidraulică

Baie de apă

Instalaţie de distilare la vid

Modul de lucru

Se introduce în balonul prevăzut cu agitare şi refrigerent, fenol (94 g = 1 mol) şi se încălzeşte la 40 - 50° *C* până la topirea acestuia. Se adaugă apoi 85 ml (0,85 moli) aldehidă formică 30 % şi se omogenizează amestecul, după care se introduc 5 ml *HCl* 1 N (0,005 moli). Amestecul de reacţie se încălzeşte la 80° *C* tip de 10-15 min. După

Scanned with OKEN Scanner

aproximativ 20 de minute de la atingerea temperaturii de fierbere, amestecul se tulbură şi se diferenţiază două straturi. Din momentul tulburării, amestecul se menţine la fierbere încă 30 de minute, apoi se lasă să se răcească şi se separă faza apoasă. Balonul conţinând răşina se transferă la o instalaţie de distilare la vid, pentru îndepărtarea urmelor de apă (100 mm Hg; 50° C). După distilarea apei se ridică temperatura la 100° C şi răşina fierbinte se toarnă într-o capsulă de porţelan.

Răşină fenol-formaledehidă de tip rezol
Reactivi:
Fenol
Formol
Amoniac
Aparatură
Balon 250 ml
Refrigerent
Baie de apă
Modul de lucru

Se introduc în balon 50 g fenol, 50 ml formol 35 % (d = 1,1075) şi 5 ml amoniac 17 %. Amestecul se încălzeşte pe baie de apă timp de 2-3 ore la 100 – 103° C (în apa din baie se introduc cca. 10 g $NaCl$ pentru ridicarea punctului de fierbere) după care se trece, fierbinte, într-o capsulă de porţelan. Se îndepărtează stratul apos şi răşina se spală cu apă până când apele de spălare rămân (devin) incolore ca urmare a eliminării fenolului nereacţionat. Răşina astfel obţinută se usucă la 70 – 80° C până când fenoplasta devine, după răcire, o masă transparentă şi casantă.

1.5.4.3. Sinteza răşinilor carbamidice

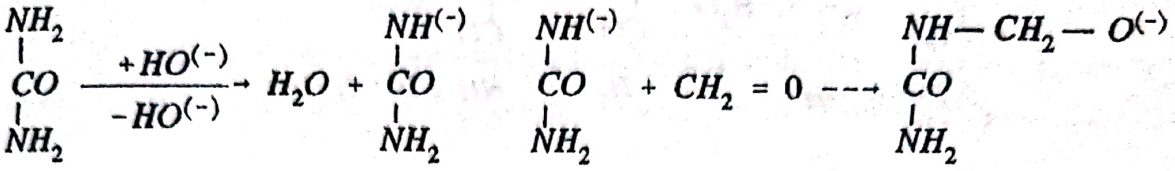
Aspecte teoretice

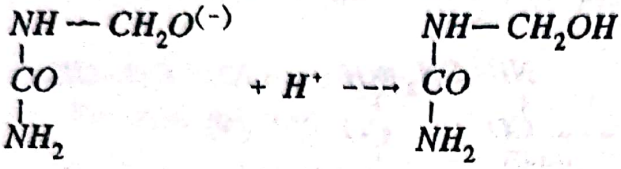
Răşini carbamidice sunt polimerii obţinuţi prin policondensarea aldehidelor cu amidele acizilor policarboxilici. Dintre aceşti polimeri, cei mai uzuali sunt cei rezultaţi prin concensarea aldehidei formice cu ureea sau derivaţii ei (tioureea, melamina, diciandiamida). Modificarea sensibilă a condiţiilor de reacţie (pH-ul mediului, natura şi raportul reactanţilor) permite obţinerea unor produse cu proprietăţi diferite. Astfel se pot obţine mase plastice, răşini sintetice, materiale de impregnare şi încleiere, folosite în diferite ramuri industriale.

Procesul de sinteză presupune (ca şi în cazul fenoplastelor) parcurgerea mai multor faze. La obţinerea aminoplastelor (răşini ureo-formaldehidice), iniţial rezultă un amestec complex de derivaţi metilolici a cărui compoziţie este determinată de pH-ul mediului şi

Scanned with OKEN Scanner

de raportul reactanţilor. Astfel în *mediu slab bazic* ($pH = 8$), ionii $^{(-)}OH$ favorizează apariţia ca intermediar a ionului de uree care constituie specia activă:

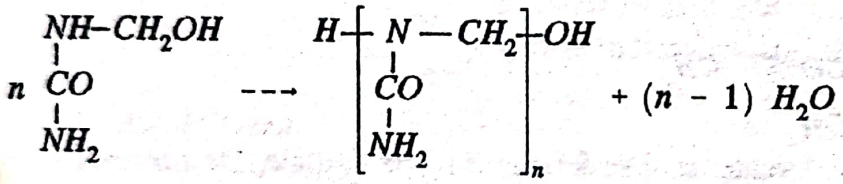


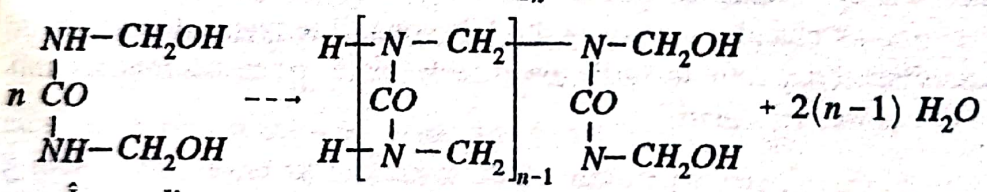


monometiloluree

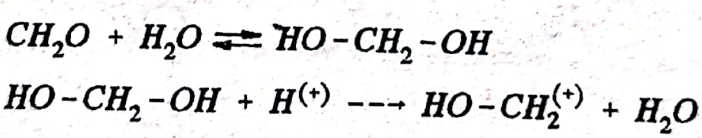
La rapoarte aldehidă/uree > 1 se formează dimetilolureea.

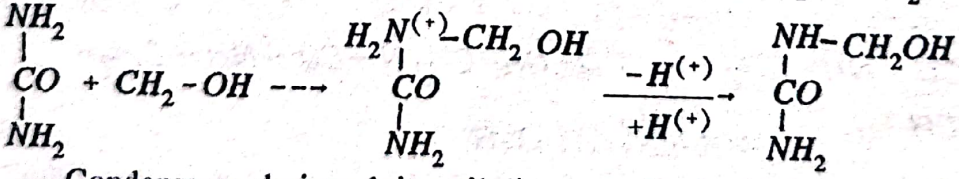
În faza următoare a procesului, compuşii metilolici condensează formând polimeri liniari sau liniar-ciclici, solubili, incapabili să treacă spontan în produse insolubile şi infuzibile.



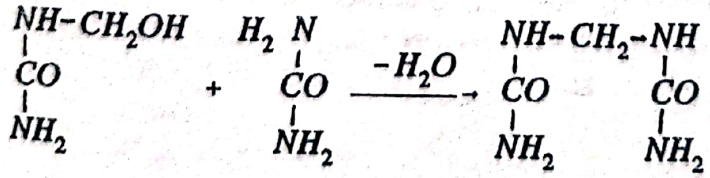


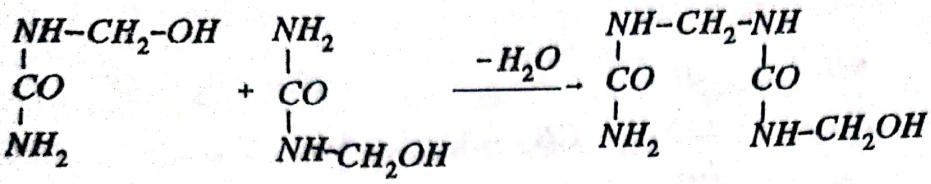
În *mediu neutru sau slab acid* (7 > pH > 5) specia activă este carbocationul metilolic.

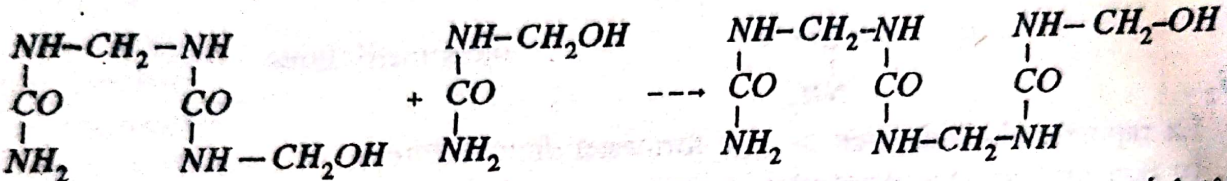




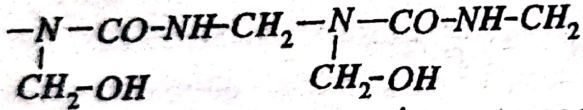
Condensarea derivatului metilolic poate fi schematizată astfel:



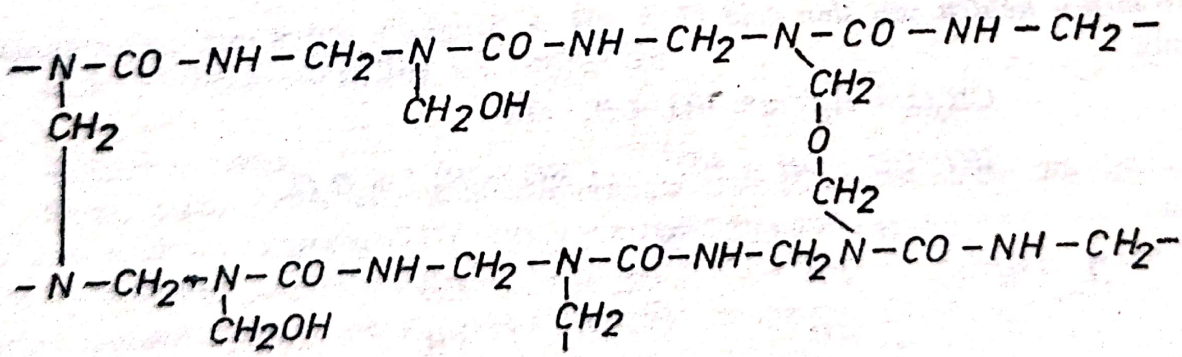




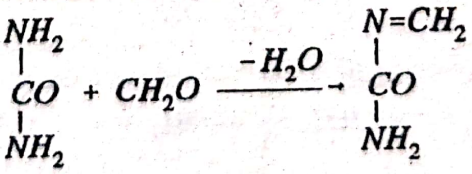
Când se lucrează cu exces de aldehidă produsele de condensare au mai întâi o structură liniară de forma:

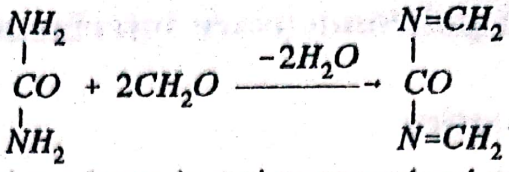


Ulterior se elimină apa intercatenar şi se formează reţele spaţiale. Deşi mecanismul de reticulare nu este complet elucidat se apreciază, că în condiţii termice adecvate, apar punţi metilenice şi metileneterice între lanţurile macromoleculare, pe seama interacţiunii grupelor metilolice din polimerii liniari:



În mediu puternic acid (pH < 5) se formează, în prima fază a procesului, monometilenuree sau dimetilenuree funcţie de raportul aldehidă/uree.





Derivaţii metilenureici pot forma lanţuri macromoleculare prin desfacerea legăturii duble $C=N$ obţinându-se astfel produse amorfe, greu solubile în apă şi infuzibile.

Scopul lucrării

Obţinerea unei răşini ureo-formaldehidice.

Materiale şi aparatură

Reactivii necesari	*Aparatură*
Uree	Balon 300 ml
Formaldehidă	Baie de apă
Amoniac	Refrigerent
Alcool etilic	Instalaţie de distilare la vid
	Capsulă de porţelan
	Hârtie indicatoare de *pH*

Modul de lucru

În balon se introduc 53 g formol 40 % şi se adaugă 1,3 g amoniac 25 %. Se încălzeşte amestecul pe baie de apă timp de 20 - 30 minute după care soluţia fierbinte se filtrează pe un filtru pliat. Se determină *pH*-ul filtratului şi dacă acesta nu este alcalin, se adaugă amoniac până când se atinge un *pH* de 7,6 - 7,8. Se introduc apoi 7,5 g uree şi amestecul se încălzeşte 30 de minute pe baie de apă. Se adaugă 10 ml alcool şi încă 7,5 g uree şi se continuă încălzirea la 80°*C* până când *pH*-ul nu depăşeşte valoarea de 4,5 - 5,0 (aproximativ 2-3 ore). Amestecul de reacţie este trecut într-o instalaţie de distilare la vid şi se îndepărtează apa până când se obţine un produs de consistenţa mierii. Polimerul astfel obţinut se transvazează într-o capsulă de porţelan şi se menţine la 50 - 55°*C* timp de 4-5 ore, când răşina se desprinde uşor din capsulă.

BIBLIOGRAFIE

1. VASILIU-OPREA, C., BULACOVSCHI, V., NEGULIANU, C. - *Chimie macromoleculară* - vol. I, curs litografiat Iaşi, 1978, p.390.
2. SIMIONESCU, C., VASILIU-OPREA, C., BULACOVSCHI, V., SIMIONESCU, B., NEGULIANU, C. - *Chimie macromoleculară* - Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1985, p.291-300.

Scanned with OKEN Scanner

1.5.5. Sinteze prin policondensare interfacială

1.5.5.1. Aspecte teoretice

Reacţiile de policondensare se pot realiza atât în sisteme omogene (policondensare în topitură sau în soluţie) cât şi în sisteme heterogene (policondensare în emulsie, în soluţie cu precipitarea polimerului şi interfacială). Din cel de-al doilea grup (tip) de procedee, policondensarea interfacială oferă o serie de avantaje care fac ca acestui tip de sinteză să i se acorde din ce în ce mai multă atenţie.

Principial, policondensarea interfazică are loc între doi componenţi cu capacitate ridicată de reacţie dizolvaţi în doi solvenţi nemiscibili. Obişnuit, unul dintre cei doi solvenţi este apa, celălalt un solvent organic.

O variantă a policondensării interfaciale o constituie sistemele lichid-gaz în care unul din reactanţii folosiţi se află în fază gazoasă şi se barbotează în soluţia celui de al doilea.

Policondensarea interfacială permite obţinerea unor polimeri a căror sinteză este practic imposibil de realizat pe alte căi, fie datorită instabilităţii termice a reactanţilor sau a produşilor de reacţie, fie datorită infuzibilităţii acestora. Prin aplicarea acestui procedeu se pot atinge valori ridicate ale vitezei de reacţie la temperaturi coborâte (de regulă în apropierea temperaturii mediului ambiant) fără a fi necesară menţinerea riguros constantă a acesteia în timpul sintezei. Ca urmare, timpul de reacţie poate fi scurtat de la câteva ore, la câteva minute. Policondensarea interfacială este mai puţin influenţată de puritatea, monomerilor folosiţi. Pentru obţinerea unor polimeri cu $\overline{GP}$ ridicat nu se impune nici îndepărtarea produşilor micromoleculari şi nici respectarea cu stricteţe a echivalenţei grupelor funcţionale întrucât procesul este ireversibil.

În ciuda avantajelor majore enumerate, utilizarea la scară industrială a acestui procedeu este încă limitată, datorită, în principal, următoarelor două cauze:

- pe această cale se obţin polimeri ce necesită operaţii suplimentare de purificare;
- solventul organic utilizat trebuie regenerat.

Mecanismul general al unei sinteze prin policondensare interfazică, în sistem lichid-lichid, admite că reacţia de condensare se desfăşoară într-o zonă aflată în imediata apropiere a suprafeţei de separare a celor două faze, creşterea catenei macromoleculare având loc în cea oreganică. Ca urmare, la interfaţă se formează o peliculă de polimer care creşte dinspre faza organică şi care micşorează viteza de difuzie a moleculelor de componente iniţiale spre suprafaţa de separare. Acest efect de barieră se diminuează, fie prin extragerea continuă a peliculei de polimer din zona de formare, fie recurgându-se la o agitare energică ce asigură o bună interdispersie a fazelor şi o suprafaţă mare de contact a celor două soluţii conţinând componentele iniţiale.

Factorii ce influenţează procesele de policondensare interfacială sunt:

- concentraţia reactanţilor

Scanned with OKEN Scanner

- natura fazelor lichide
- acceptorii de acid
- temperatura
- tensiunea superficială.

Concentraţia reactanţilor dizolvaţi în cei doi solvenţi nemiscibili influenţează atât randamentul în polimer cât şi masa moleculară a acestuia. Pentru fiecare pereche de reactanţi există o concentraţie optimă căreia îi corespund randamente şi mase moleculare maxime.

Deşi influenţa ***naturii fazelor*** nu este pe deplin elucidată s-a constatat totuşi că se obţin grade înalte de polimerizare atunci când solventul organic are o bună capacitate de umflare a polimerului sintetizat, fără însă al dizolva.

Acceptorii de acid sunt baze organice sau anorganice, alegerea acestora făcându-se funcţie atât de solubilitatea lor în apă cât şi a stării pe care o generează.

Influenţa ***temperaturii*** este complexă şi diferenţiată pentru sistemele lichid-lichid şi cele gaz-lichid. Astfel pentru procedeul utilizând lichide nemiscibile există o temperatură optimă de reacţie ce se situează în apropierea temperaturii mediului ambiant, în timp ce pentru sistemele gaz-lichid ridicarea temperaturii conduce la mărirea atât a randamentului în polimer cât şi a gradului mediu de polimerizare.

Datele experimentale au arătat că modificarea ***tensiunii superficiale***, prin introducerea de agenţi tensioactivi, duce la creşterea randamentului pentru policondensările ce au loc în amestecuri lichid-lichid. În cazul sistemelor gaz-lichid influenţa emulgatorilor este neglijabilă.

Procedeul policondensării interfaciale poate fi aplicat în sinteza unei game largi de compuşi macromoleculari. Astfel se pot sintetiza poliamide, poliesteri, poliuretani, policarbonaţi, polisulfuri etc.

Un exemplu tipic îl constituie obţinerea poliamidelor prin policondensarea dicloranhidridelor acizilor dicarboxilici cu diamine. Formarea polimerului este însoţită de eliminarea acidului clorhidric care este imediat fixat de o bază introdusă în faza apoasă.

$$n\ ClOC-R-COCl + n\ H_2N-R'-NH_2 \xrightarrow{NaOH}$$

faza organică faza apoasă

$$Cl-\left[OC-R-CO-HN-R'-NH\right]_n-H + (2n-1)NaCl$$

Analog se pot obţine poliesteri:

$$n\ ClOC-R-COCl + n\ HO-R'-OH \xrightarrow{NaOH}$$

faza organică faza apoasă

$$Cl-\left[OC-R-CO-O-R'-O\right]_n-H + (2n-1)\ NaCl$$

Scanned with OKEN Scanner

Scopul lucrării
Sinteza unei poliamide sau a unui poliester prin policondensare interfazică.

1.5.5.2. Sinteza poli-(hexametilen adipamidei)

Reactivi necesari
Clorură de adipil
Hexametilendiamină
Hidroxid de sodiu
Tetraclorură de carbon

Aparatură:
Balon cu 3 gâturi de 500 ml
Pâlnie de picurare
Motor de agitare
Agitator cu închidere hidraulică
Baie de apă
Filtru de sticlă.

Modul de lucru
Se introduc în balon 1,16 g (0,01 moli) hexametilendiamină, 0,8 g *NaOH* (0,02 moli) şi 165 ml apă. Amestecul se agită puternic adăugându-se din pâlnia de picurare o soluţie preparată în prealabil, din 125 ml CCl_4 şi 1,83 g clorură de adipil (0,01 moli). După obţinerea amestecului de reacţie se menţine agitarea timp de încă 15-20 minute. Polimerul astfel sintetizat se separă prin filtrare pe filtru de sticlă, se spală pentru îndepărtarea *NaCl* şi *NaOH* şi se usucă la $80°C$.

1.5.5.3. Sinteza poli-(etilentereftalatului)

Reactivi necesari
Clorură de tereftaloil
Etilenglicol
Hidroxid de sodiu
Tetraclorură de carbon

Aparatură
Balon cu 3 gâturi de 500 ml
Pâlnie de picurare
Motor de agitare
Agitator cu închidere hidraulică
Baie de apă
Filtru de sticlă

Modul de lucru
Într-un balon de 500 ml se prepară o soluţie din 1,4 g etilenglicol (0,02 moli) şi 1,6 g *NaOH* (0,04 moli) şi 150 ml apă. Separat se dizolvă 4,06 g clorură de tereftaloil (0,02 moli) în 150 ml CCl_4 (tetraclorură de carbon). Soluţia astfel preparată se introduce în balon prin pâlnie de picurare, sub agitare energică. Amestecul de reacţie se menţine la temperatura camerei sub agitare, timp, de încă 30 minute. Polimerul obţinut se separă

Scanned with OKEN Scanner

prin filtrare pe un filtru de sticlă, se spală pentru îndepărtarea *NaOH* şi *NaCl* după care se usucă la 80° *C*.

1.5.5.4. Obţinerea poli-(hexametilen sebacamidei)

Reactivi necesari	*Aparatură*
Clorură de sebacil	Balon cu trei gâturi de 500 ml
Hexametilendiamină	Pâlnie de picurare
Hidroxid de sodiu	Motor de agitare
Tetraclorură de carbon	Agitator cu închidere hidraulică
	Baie de apă
	Filtru de sticlă.

Modul de lucru: Se dizolvă în balonul cu 3 gâturi 1,16 g (0,01 moli) hexametilen diamină şi 0,8 g (0,02 moli) *NaOH* în 165 ml apă. Se introduce apoi sub agitare, prin pâlnia de picurare o soluţie preparată separat, din 2,39 g (0,01 moli) clorură de sebacil şi 125 ml CCl_4. Amestecul de reacţie se menţine la temperatura camerei, sub agitare energică timp de încă 15 minute. Polimerul format se separă prin filtrare pe filtru de sticlă, se spală cu apă şi metanol şi se usucă la 80° *C*.

Prelucrarea datelor experimentale

1) Să se calculeze randamentul în polimer.
2) Să se scrie ecuaţia reacţiei de sinteză realizată în laborator.
3) Să se denumească polimerul sintetizat conform regulilor IUPAC.
4) Să se arate cu ce solvenţi poate fi înlocuită tetraclorura de carbon.
5) Să se determine punctul de topire al polimerului sintetizat.

BIBLIOGRAFIE

1. VASILIU-OPREA, C., BULACOVSCHI, V., NEGULIANU, C. - *Chimie macromoleculară* - vol.I, Curs litografiat, Iaşi, 1978, p.403.

Scanned with OKEN Scanner

1.6. Reacţiile polimerilor

1.6.1. Aspecte teoretice /1/

Proprietăţile chimice ale polimerilor sunt datorate funcţiilor chimice ce le conţin şi sunt sensibil afectate de caracterul lor macromolecular.

Funcţiile chimice ale polimerilor sunt identice cu cele ale compuşilor organici macromoleculari şi se caracterizează prin aceleaşi proprietăţi chimice, dar care, datorită suportului macromolecular, reacţionează mai lent şi cu conversii mai mici explicate prin specificităţile stării polimere, manifestată în special prin structura cristalin-amorfă, solubilitate diferită, izolarea grupelor funcţionale, efectul grupelor funcţionale vecine, conformaţia catenelor macromoleculare şi altele. La acestea se adaugă faptul că soluţiile sau topiturile de polimeri au vâscozităţi mari care limitează difuzia reactanţilor spre centrele de reacţie.

Proprietăţile chimice ale polimerilor pot fi grupate în următoarele categorii:

- reacţii polimer analoge
- reacţii de grefare şi bloccopolimerizare
- reacţii de reticulare
- rezacţii de distrucţie.

Reacţiile polimer analoge sunt reacţiile grupelor funcţionale a unităţilor structurale ale polimerilor, ce decurg cu modificarea caracterului chimic al polimerului a cărui compoziţie chimică se schimbă, dar fără afectarea lungimii catenelor macromoleculare. Reacţiile polimer analoge au un caracter statistic în sensul că un reactant poate reacţiona cu orice grupă funcţională şi că transformarea acestora se face întâmplător şi nu în proporţie stoechiometrică. Aceste reacţii stau la baza transformării polimerilor primari în secundari, a celor secundari în terţiari etc., motiv pentru care se mai numesc transformări polimer analoge. Acestea, teoretic, permit modificarea chimică a unui polimer în orice sens dorit, dar datorită inconvenientelor tehnologice şi economice,din care o parte au fost menţionate mai sus, au o aplicabilitate industrială doar în 2 cazuri:

a) Când monomerul corespunzător nu există (alcoolul vinilic - monomerul corespunzător poli-(alcoolului vinilic - nu poate exista sub formă stabilă) (v.1.5.2.).

b) Când monomerul e cunoscut, stabil dar nu poate fi transformat în polimer (glucoza nu poate fi transformată, deocamdată în celuloză sau în derivaţi ai acesteia) (v.1.5.2.).

Celelalte proprietăţi chimice ale polimerilor sunt însoţite de modificări ale maselor moleculare în special la grefare, bloc-copolimerizare şi reticulare.

Grefările şi bloccopolimerizările (vezi detalii în lucrarea 1.5.4.) au comun faptul că sunt precedate de formarea unui centru activ pe o macromoleculă existentă, care apoi reacţionează cu monomerii doriţi. Dacă centrul activ este pe catenă, atunci se produce

Scanned with OKEN Scanner

grefarea cu formarea unor macromolecule ramificate, iar dacă este la unul din capetele macrocatenei atunci se formează bloccopolimeri. În ambele cazuri masa moleculară creşte semnificativ, iar caracterul fizico-chimic al produselor tinde să reunească proprietăţile fizice şi chimice ale homopolimerilor.

Reticularea este procesul de unire covalentă a catenelor macromoleculare prin diverse grupe de atomi. Ea se poate realiza prin copolimerizare, prin recombinarea radicalilor şi prin intermediul grupelor funcţionale. Se poate produce în timpul sintezei, prelucrării sau utilizării unui polimer. Dacă se produce necontrolat în timpul sintezei este un proces nedorit, deoarece conduce la produse infuzibile şi insolubile, care blochează spaţiile de reacţie. Cel mai frecvent, reticularea este un proces provocat şi controlat în timpul prelucrării polimerilor (vulcanizarea cauciucului, întărirea răşinilor de presarea şi a peliculogenelor de protecţie).

Reacţiile de reticulare care apar în mod natural în timpul utilizării polimerilor sunt nedorite şi se caută preîntâmpinarea lor prin introducerea stabilizatorilor în amestecurile de prelucrare (stabilizarea la acţiunea luminii şi căldurii a elastomerilor, a poliolefinelor în special a celor sub formă de folii - a PVC etc.).

Reacţiile de distrucţie sau de degradare a polimerilor (v.2.6.1.) se produc cu micşorarea lungimii catenelor macromoleculare. Ele pot fi provocate de agenţi fizici sau chimici. În general este un proces nedorit şi se caută limitarea lui prin utilizarea stabilizatorilor, dar este foarte căutat şi preţuit când asigură transformarea polimerului uzat în monomerul propriu (poli-(metacrilat de metil), polistiren etc.) fiind o cale de reciclare.

BIBLIOGRAFIE

1. VASILIU, OPREA, C., BULACOVSCHI, V., NEGULIANU, C. - *Chimie macromoleculară* - vol. I, I.P.I., 1978.
2. VASILE, C., CĂLUGĂRU, E., M., STOLERIU, A., SABLIOVSCHI, M., MIHAI, E. - *Comportarea termică a polimerilor* - Bucureşti, Editura Academiei R.S.R., 1987.

Scanned with OKEN Scanner

1.6.2. Sinteza poli-(alcoolului vinilic) (PAV)

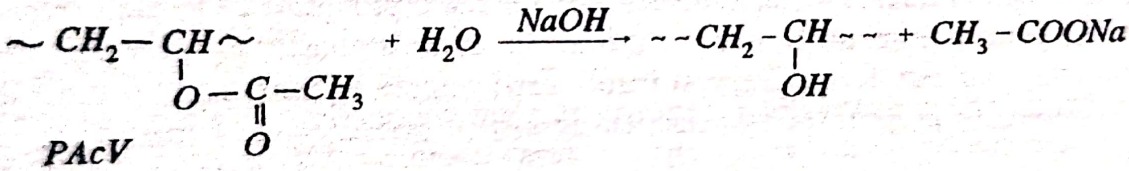
Introducere

PAV este unul din polimerii care se pot obţine numai prin reacţii polimer-analoge, deoarece monomerul său, alcoolul vinilic, este foarte instabil şi se transformă în aldehida acetică. Alcoolul vinilic practic nu se poate obţine. *PAV* se obţine din poli(acetat de vinil) (*PAcV*).

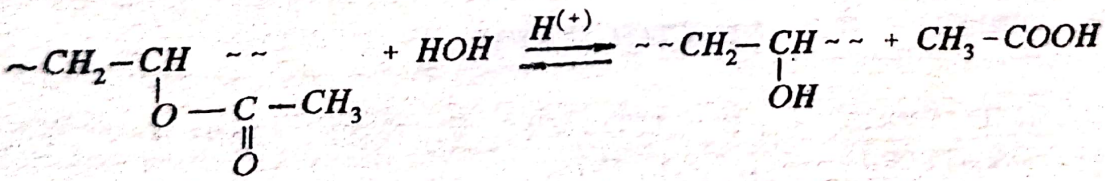
PAV este unul din polimerii cu importanţă deosebită având numeroase şi valoroase utilizări, cum sunt obţinerea de fire şi fibre (tip bumbac), piele artificială, mase plastice, adeziv, apret, fire chirurgicale, emulgator etc./1/.

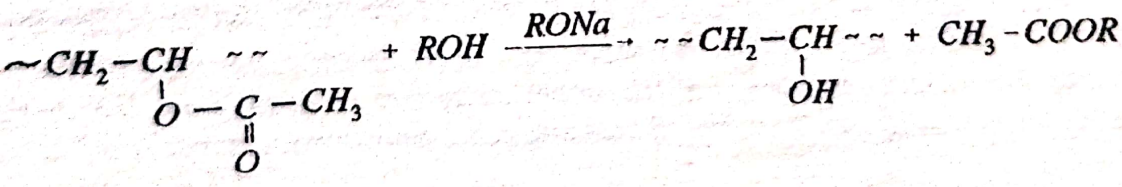
Aspecte teoretice:

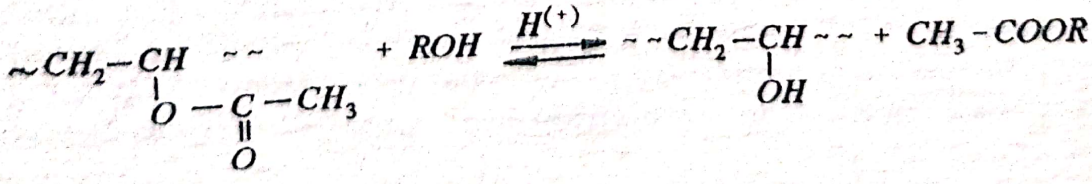
PAV se obţine prin hidroliza *PAcV* în mediu bazic sau acid, sau prin alcooliza bazică sau acidă. Reacţiile principale care se produc sunt:



PAcV

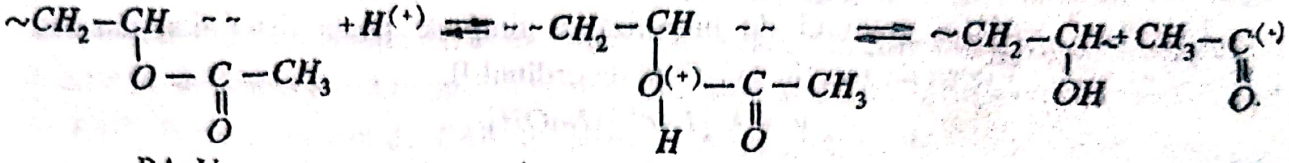






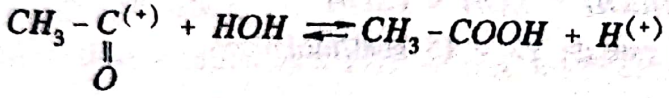
În medii apoase, dacă hidroliza este avansată, se obţine o soluţie de *PAV* în apă, iar în medii alcoolice o suspensie.

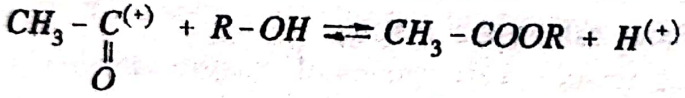
Mecanismele reacţiilor sunt de tip Ingold /2/.



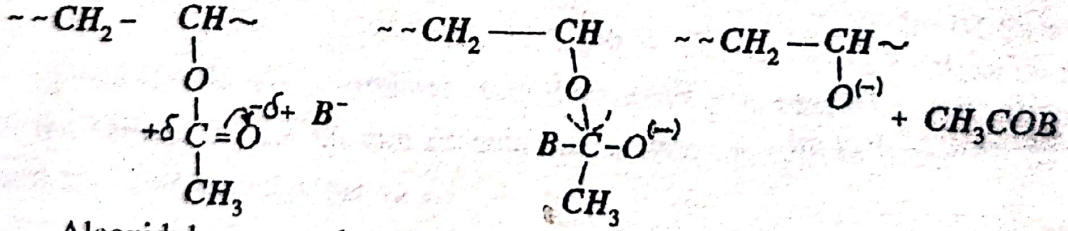
PAcV ion oxoniu

Acetil carbocationul, funcţie de natura mediului, se transformă în acid acetic sau în ester acetic regenerând catalizatorul.

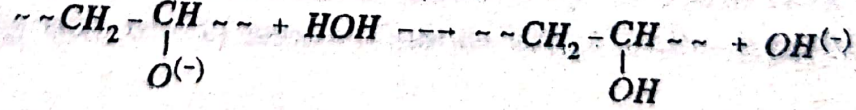


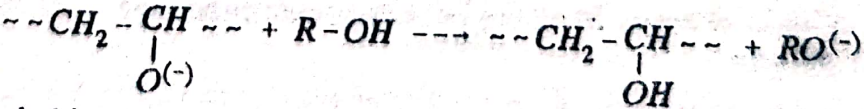


În mediu bazic catalizatorul *NaB* (*NAOH*, *R–ONA*) disociază, iar anionul atacă nucleofil grupa carbenil.



Alcoxidul macromolecular se stabilezează prin reacţia cu mediul





Reacţiile de hidroliză a *PAcV* în mediu apos bazic se mai numesc saponificări.

Scanned with OKEN Scanner

În reacţiile de hidroliză sau alcooliză, *PAcV* devine la început un copolimer acetat de vinil (*AcV*) + alcool vinilic (*AV*) cu conţinut predominant *AcV*, când copolimerul mai este insolubil în apă. Când cca.50% din grupele esterice sunt hidrolizate (grad de hidroliză sau saponificare 50%), copolimerul devine solubil în apă la cald, căpătând caracter de *PAV*. Grade de hidroliză de 100% nu se pot obţine, de aceea *PAV* este de fapt un copolimer al *AV* cu puţine unităţi de *AcV*.

Urmărind variaţia gradului de hidroliză în timp se poate determina cinetica procesului /3,4/. Viteza de reacţie (v) fiind de ordinul II.

$$v = k\,[PAcV][NaOH]$$

unde:

k - constanta vitezei reacţiei de hidroliză, iar [*PAcV*] şi [*NaOH*] sunt concentraţiile în mol/l ale componenţilor respectivi.

Constanta de viteză depinde de natura catalizatorului şi creşte în ordinea:

$$LiOH < NaOH < KOH < CsOH$$

Energia de activare a hidrolizei este de 12 ÷ 15 kcal/mol.

Scopul lucrării este însuşirea tehnicii de saponificare a *PAcV*, determinarea indicelui de saponificare şi identificarea calitativă a *P.V.A.*.

Aparatură şi materiale

Aparatura

- Balon cu fund rotund cu 1 gât, de 100 ml
- Refrigerent ascendent
- Baie de apă
- Pahar Berzelius de 200 ml
- 2 biurete de 50 ml
- Baghetă de sticlă
- Instalaţie de filtrare la vid
- Pahar Berzelius de 100 ml.

Materiale

- *PAcV*
- Soluţie de *KOH* în amestec apă şi metanol formată din 60,09% metanol, 30,35% apă şi 9,5% *KOH* cu d = 0,9376 g/ml cu titrul cunoscut (T = 0,0903 g/ml)
- Metanol
- Soluţie de fenolftaleină
- Soluţie 1 *N* de acid acetic în alcool cu normalitate cunoscută
- Soluţie de *KI* 10%
- Soluţie *HCl* 5%.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru

Într-un balon de 100 ml, echipat cu refrigerent ascendent, amplasat într-o baie de apă se introduc 4 g de *PAcV* şi 40 ml alcool metilic. Se încălzeşte şi se agită, iar după solvirea polimerului se decuplează balonul de la instalaţie şi se răceşte soluţia. Această soluţie este turnată în picături într-un pahar Berzelius, în care în prealabil sau introdus dintr-o biuretă 35 ml soluţie de *KOH*. Turnarea se face sub continuă agitare cu bagheta. Reacţia se desăvârşeşte la temperatura mediului după cca 2 h, formându-se o suspensie de *PAV*. Peste suspensia de *PAV* sre adaugă câteva picături de fenolftaleină. Apoi se titrează excesul alcalin cu soluţie 1 *N* de acid acetic în alcool, notându-se numărul de ml consumaţi (n_1).

În continuare suspensia se filtrează pe o pâlnie Büchner, se spală cu puţin alcool metilic, apoi se usucă.

Identificarea calitativă a *PAV* se face folosind reacţia cu *KJ* în mediu de *HCl*. La o soluţie apoasă de *PAV* se adaugă câţiva ml de soluţie de *KI*, iar apoi se acidulează cu soluţie de *HCl*. Soluţia se colorează în albastru, care apoi se închide la culoare în timp. La cald culoarea dispare. În absenţa *HCl* culoarea este verde.

Calcule

Gradul de saponificare se determină astfel: în saponificare s-au introdus *n ml* soluţie *KOH*, atunci numărul de moli de *KOH* va fi:

$$\frac{nT}{56}$$

După reacţie, s-a neutralizat excesul de *KOH* prin titrare cu soluţie de acid acetic, cu normalitate *N*. La un mol de acid corespunde un mol de *KOH*. Deci numărul de moli de *KOH* nereacţionat va fi:

$$\frac{n_1 N}{1000}$$

Numărul de moli de *KOH* care au reacţionat în timpul saponificării $a - b$ *g PAcV* va fi:

$$\frac{nT}{56} - \frac{n_1 N}{1000}$$

Un mol grupe acetil, respectiv un mol de acetat de vinil ($M = 86$) consumă pentru saponificare 1 *mol KOH*, atunci gradul sau indicele de saponificare va fi:

Scanned with OKEN Scanner

$\frac{nT}{56} - \frac{n_1 N}{1000}$ corespund la $\frac{4}{86}$ moli AcV

I ---------- la 100 moli AcV

$$I = \left(\frac{nT}{56} - \frac{n_1 N}{1000}\right)\frac{100 \cdot 86}{b}(\%)$$

BIBLIOGRAFIE

1. ASANDEI, N., GRIGORIU, A. - *Chimia şi structura fibrelor* - Editura Academiei, R.S.R., Bucureşti, 1983, p.343-352.
2. NENIŢESCU, C., N. - *Chimie organică* - vol. I, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1968.
3. FUJI, K., UKIDA, J., MATSUMOTO, M. - *J.Polym.Sci* - B 1, 1963, p.687.
4. SAKAGUCHI, Y., SVADA, D., KOIDZUM, M., TOMAKI, K. - *Chem.High.Polymers Japan* - 23, nr.260, p.80-894, 1966.

Scanned with OKEN Scanner

1.6.3. Cianoetilarea celulozei

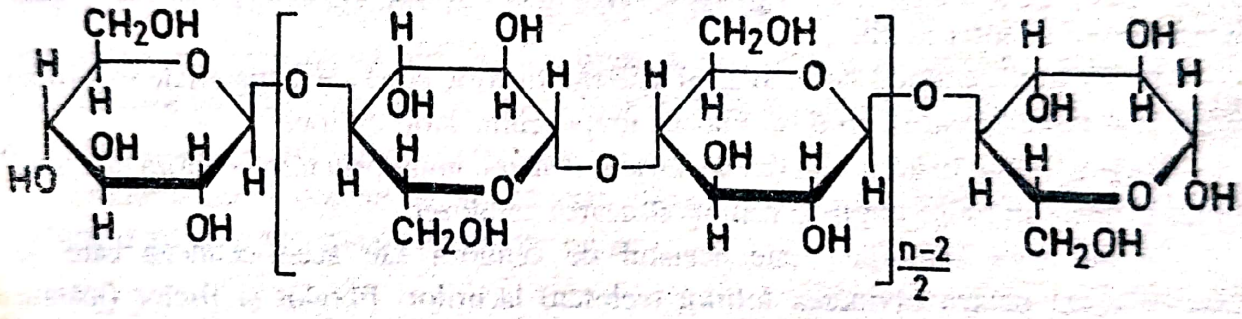
Aspecte teoretice

Sinteza compuşilor macromoleculari se realizează fie plecând de la compuşi mic moleculari (monomeri) prin procedee de polimerizare, poliadiţie, fie pe calea modificării structurii chimice a unor substanţe macromoleculare naturale sau sintetice.

Din această ultimă categorie fac parte şi transformările polimer analoge, din care, aşa cum s-a arătat (1.5.1.), numeroase reacţii au ca suport celuloza.

Celuloza ca produs de biosinteză deţine o seamă de însuşiri valoroase care justifică numeroasele sale utilizări practice. Aplicând transformările polimer-analoge s-a putut obţine un număr de compuşi având drept suport celuloza, cu proprietăţi noi, permiţând întrebuinţarea acestora ca materiale plastice, fibre, pelicule sau lacuri.

Catena de celuloză constă în unităţi de anhidro-β - dextro-glucoză legate prin punţi β -glucozidice /1-4/:



Reactivitatea polimerului este dată de numărul mare de grupe hidroxilice - câte şase în fiecare unitate structurală. Dintre acestea o reactivitate deosebită o prezintă grupele - *OH* primare (de la atomul de carbon 6) care se acetilează, nitrează, tritilează sau tosilează de 5-6 ori mai repede decât grupele - *OH* secundare (la *C* - 2 sau *C* - 3).

Reactivitatea hidroxililor din poziţia 2 se manifestă cu precădere în mediu alcalin, în reacţii cum ar fi cea de xantogenare sau *O*-alchilare.

Grupele - *OH* din macromolecula de celuloză nu sunt toate libere. Multe dintre ele sunt implicate în punţi de hidrogen care asigură agregarea catenelor în polimerul solid şi sunt responsabile de solubilitatea redusă a acestui produs.

Transformarea celulozei în pelicule, fire şi fibre se bazează pe trecerea polimerului într-un derivat solubil. În acest scop, celuloza se supune unui tratament, la temperatura camerei, cu o soluţie apoasă de 17,5% *NaOH*, denumit mercerizare. Ca rezultat se obţine alcaliceluloza sau celuloza sodată, produs ce constituie un intermediar în

Scanned with OKEN Scanner

numeroase sinteze (de exemplu la obţinerea mătăsii vâscoză).

$$Cel-OH + NaOH \dashrightarrow Cel-ONa + H_2O$$

$$Cel-ONa + S=C=S \dashrightarrow Cel-O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SNa$$

(xantogenat de celuloză)

$$Cel-O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SNa + H_2SO_4 \dashrightarrow Cel-OH + CS_2 + NaHSO_4$$

Produsul regenerat diferă de polimerul iniţial prin gradul de polimerizare (care este mai mic) şi printr-o structură mai afânată determinată de scindarea a numeroase legături de hidrogen în timpul tratamentului chimic.

Dintre produsele obţinute prin reacţii polimer analoge la celuloze, sulfatul de celuloză este printre puţinii derivaţi celulozici solubili în apă. Se foloseşte ca stabilizator de suspensie şi apret textil.

Modificarea celulozei cu derivaţi ai acidului fosforic conduce la materiale ingnifuge (filme sau ţesături) sau la produse folosite drept schimbători de ioni.

Esterul obţinut în urma reacţiei de nitrare, denumit impropriu nitroceluloză este unul dintre primele produse obţinute prin modificarea celulozei.

Un alt ester important este acetatul de celuloză sau acetil-celuloza care se întrebuinţează pentru obţinerea foliilor (celofan) lacurilor, fibrelor şi firelor (mătase vâscoză).

Dintre eterii celulozici cei mai utilizaţi sunt metil-, etil- şi carboximetilceluloza.

$$Cel-ONa + Cl-R \dashrightarrow Cel-O-R + NaCl$$

Metilceluloza $(R = -CH_3)$ sub formă de preparate solubile în apă, se foloseşte ca agent de încleiere şi apretare în industria textilă, în forajul petrolier, în cosmetică sau industria alimentară. Etilceluloza $(R = -CH_2-CH_3)$ datorită rezistenţei mecanice superioare şi a stabilităţii sale chimice se foloseşte la fabricarea peliculelor, lacurilor, firnisurilor şi a maselor plastice.

Carboximetilceluloza $(R = -CH_2-COOH)$ este un derivat cu caracter acid, solubil în apă sub formă de sare de sodiu şi se foloseşte ca adaos în pulberi detergente.

Posibilităţile de esterificare şi eterificare ale celulozei au permis obţinerea unei game largi de produse cum sunt esterii acizilor propionic, butiric, nitrobenzoic, cinamic, palmitic, oleic, sau eteri de tipul vinil-, alil-, propargil-, oxietil-, aminoetil-, cianoetilceluloză etc.

Scanned with OKEN Scanner

Scopul lucrării
Obţinerea prin reacţia polimer-analogă a cianoetilcelulozei.

A. ***Obţinerea cianoetilcelulozei***

Reactivi necesari
- celuloză
- clorură de tetrametilamoniou
- acrilonitril
- hidroxid de sodiu
- acid acetic glacial
- eter etilic
- acetonă.

Aparatură
- balon cu 3 gâturi, de 250 ml
- refrigerent
- motor de agitare
- agitator cu închidere hidraulică
- baie de apă

Modul de lucru: Într-un balon cu 3 gâturi se introduc 3 g celuloză fin mărunţită, 0,15 g clorură de tetrametilamoniu şi 2 ml apă distilată. Amestecul astfel obţinut se dispersează în 120 ml acrilonitril, după care se adaugă 5 ml sol. *NaOH* 12%. După menţinerea la temperatura de 50°*C*, timp de 1,5 ore sub agitare, suspensia se neutralizează cu acid acetic glacial şi se transvazează într-un pahar Berzelius conţinând un volum mare de eter etilic (~100 *ml*).

Produsul astfel obţinut se separă prin filtrare şi pentru purificare se dizolvă în acetonă după care se reprecipită în eter etilic.

BIBLIOGRAFIE

1. SIMIONESCU, C., VASILIU, OPREA, C., BULACOVSCHI, V., SIMIONSCU, B., NEGULIANU, C. - *Chimie macromoleculară* - Editura Didactică şi Pedagogică,Bucureşti, 1985, p.313.

Scanned with OKEN Scanner

1.6.4. Grefarea celulozei cu acrilonitril

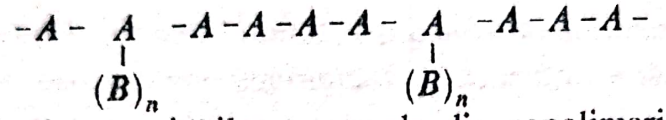
Aspecte teoretice

Una din metodele de modificare chimică a polimerilor este copolimerizarea bloc şi grefată. Spre deosebire de copolimerii statistici, copolimerii bloc şi grefaţi conţin fragmente foarte lungi din verigi diferite ce se succed.

Bloccopolimerii sunt alcătuiţi din macromolecule liniare:

$$-(A)_n-(B)_m-(A)_n-(B)_m-(A)_n-(B)_m-\cdots$$

iar copolimerii grefaţi constau din macromolecule ramificate de forma:



Întrucât diferenţa dintre unităţile structurale din copolimerii bloc şi grefaţi este suficient de mare, aceşti copolimeri manifestă însuşiri ale ambelor componente iniţiale. Spre exemplu grefarea poli-(acetatului de vinil) cu poli-(tetrafluoretilena) conferă celui din urmă proprietăţi adezive şi capacitate de colorare (însuşiri caracteristice poli(acetatului de vinil)), păstrând totodată temperatura de înmuiere ridicată a polimerului. Legarea chimică a polimerilor amorfi şi cristalini, a polimerilor hidrofili şi hidrofobi permite obţinerea unor materiale cu proprietăţi noi fără a fi amestecuri mecanice de homopolimeri.

1. Unul din procedeele de obţinerea copolimerilor grefaţi se bazează pe utilizarea aşa numitelor „macromolecule iniţiatoare", adică polimeri care conţin grupări active capabile să determine în anumite condiţii polimerizarea monomerului introdus în sistem. Pentru aceasta polimerul se oxidează (cu oxigen sau ozon) sau se iradiază cu particule cu energie înaltă (radiaţii γ, electroni rapizi, neutroni etc.). Grupările peroxidice care se formează în polimer se descompun la încălzire, generând macroradicali care iniţiază grefarea.

2. Al doilea procedeu de obţinere a copolimerilor grefaţi este transferul de lanţ (către monomer, iniţiator polimer). Pentru înfăptuirea acestei reacţii este necesar ca în macromolecule să existe grupări active (atomi de hidrogen sau halogen mobili la un atom de *C* terţiar sau la *N* din catena principală, legături nesaturate etc.), care sub acţiunea iniţiatorului sau radicalului crescător să poată forma centre active, capabile să iniţieze reacţia de grefare.

Ca o deficienţă a procedeelor de grefare enumerate este că, paralel cu formarea copolimerului grefat, se obţine şi homopolimer a cărui separare din mediul de reacţie este dificilă.

3. O metodă eficientă de obţinere a copolimerilor grefaţi la care nu se formează homopolimeri este condiţionată de desfăşurarea reacţiei în prezenţa sistemelor oxido-reducătoare. Această reacţie se poate utiliza numai pentru polimeri solubili în apă sau

Scanned with OKEN Scanner

pentru un procedeu care se realizează în emulsie.

4. Copolimerii bloc şi grefaţi se pot obţine şi prin reacţiile de condensare ale polimerilor care conţin grupe funcţionale diferite, capabile să interacţioneze, în final vor rezulta copolimeri bloc, iar dacă grupările funcţionale sunt dispuse de-a lungul catenei, ca produs de reacţie se va forma un copolimer grefat.

5. Se poate cita printre metodele de obţinere a copolimerilor bloc şi grefaţi procedeul de iniţiere mecano-chimic. Sub acţiunea solicitărilor mecanice (măcinare vibratorie, ultrasonare, trecere forţată prin capilare, crioliză, vălţuire) asupra unui polimer, se scindează legături $C-C$ sau $C-H$ cu formarea radicalilor liberi. La adaosul unor cantităţi de monomer, aceştia pot iniţia reacţia de copolimerizare bloc sau grefată, proces greu de controlat în general.

Luând componentele sub formă corespunzătoare se pot obţine copolimeri bloc şi grefaţi, practic cu orice compoziţie.

Reacţia de copolimerizare grefată se utilizează larg pentru scăderea temperaturii de vitrifiere a polimerilor naturali.

Scopul lucrării

În laborator se va urmări grefarea celulozei cu acrilonitril pentru a stabili gradul de grefare şi determina conţinutul de azot din proba grefată.

Reactivi	*Aparatură*
Acrilonitril distilat	Balon cu două gâturi, 250 ml
Celuloză nativă	Refrigerent asecendent
Soluţie de persulfat de amoniu 1%	Baie de apă
Dimetilformamidă	Termometru
Alcool metilic	

Modul de lucru

Într-un pahar Berzelius se introduc 1 g celuloză şi soluţia de persulfat de amoniu 1% în raport de flotă 1:30. Celuloza este lăsată să se îmbibe în soluţia de iniţiator timp de 0,5 ore, după care se separă de faza apoasă prin filtrare, fără a fi însă uscată. Se introduce apoi proba într-un balon cu două gâturi prevăzut cu refrigerent ascendent. În balon se mai introduce un volum de 50 ml soluţie de acrilonitril în apă (concentraţia 7%). Reacţia se conduce timp de 4 ore la temperatura de $75°C$, pe baie de apă, sub o uşoară agitare.

Produsul obţinut este apoi filtrat pe creuzet filtrant, fiind spălat foarte bine cu dimetilformamidă în scopul îndepărtării poliacrilonitrilului (homopolimer) format ca produs secundar. După spălare şi clătire cu alcool metilic, produsul se usucă şi se cântăreşte în scopul determinării gradului de grefare ($\% G$) folosind relaţia:

Scanned with OKEN Scanner

$$\% \; G = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

m_0 - cantitatea de celuloză introdusă în reacţie

m - masa probei după grefare.

Determinarea azotului prin metoda Kjeldhal

Substanţele organice cu azot se descompun cu acid sulfuric concentrat prin încălzire. Carbonul şi hidrogenul din substanţele organice se oxidează complet până la CO_2 şi apă, cu oxigenul obţinut în urma descompunerii anhidridei sulfurice.

Azotul din combinaţie va trece în amoniac care în prezenţa acidului sulfuric se transformă în sulfat de amoniu. Acesta se descompune cu o bază puternică punând în libertate amoniac ce se distilă şi se captează într-o soluţie de acid sulfuric de titru cunoscut. Prin titrare inversă cu o soluţie de hidroxid de sodiu de titru cunoscut se determină cantitatea de acid care a reacţionat cu amoniacul şi de aici cantitatea de azot total. Reacţiile pot fi schematizate astfel:

1. $H_2N-CH_2-CH_2-COOH + H_2SO_4 \dashrightarrow H_2N-CH_2-CH_2-OH + CO_2 + H_2O + SO_2$
2. $H_2N-CH_2-CH_2-OH + 2H_2SO_4 \dashrightarrow H_2N-CH_2-COOH + CO_2 + 2SO_2 + 3H_2O$
3. $H_2N-CH_2-COOH + H_2SO_4 \dashrightarrow H_2N-CH_2-OH + CO_2 + SO_2 + H_2O$
4. $H_2N-CH_2-OH + 2H_2SO_4 \dashrightarrow NH_3 + CO_2 + 2SO_2 + 3H_2O$
5. $2NH_3 + H_2SO_4 \dashrightarrow (NH_4)_2SO_4$
6. $(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \dashrightarrow Na_2SO_4 + 2NH_3 + H_2O$
7. $2NH_3 + H_2SO_4 \dashrightarrow (NH_4)_2SO_4$

Reacţiile (1-4) indică modul de descompunere al substanţelor organice cu azot; reacţia (5) indică legarea amoniacului format cu acid sulfuric; reacţia (6) pune în evidenţă dezlocuirea NH_3 cu $NaOH$ şi eliberarea amoniacului; iar reacţia (7) indică neutralizarea amoniacului distilat cu acid sulfuric.

Reactivi

Acid sulfuric, soluţie 0,1 n
Hidroxid de sodiu sau potasiu, soluţie 33%
Sulfat de cupru anhidru
Sulfat de sodiu anhidru
Hidroxid de sodiu, soluţie 0,1 n
Indicator: fenolftaleină sau reactiv Tashiro
Acid sulfuric, d=1,84

Aparatură

Aparat pentru distilarea amoniacului. (Fig. 1.6.4.-1.).

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru:

Se cântăreşte la balanţa analitică 0,2-0,4 g substanţă grefată, fin mărunţită, pe o pâlnie mică de hârtie de filtru. Hârtia se face ghemotoc şi se introduce într-un balon Kjeldhal de 200 ml peste care se adaugă 10 ml acid sulfuric concentrat. Apoi, balonul se aşează înclinat la 45° *C*, pe o sită de azbest, încălzindu-se încet pentru evitarea umflării lichidului prin spumare. După ce s-a terminat spumarea, se adaugă 0,5 g sulfat de cupru anhidru şi 5 g sulfat de sodiu anhidru pentru ridicarea temperaturii de fierbere a acidului sulfuric.

Se continuă încălzirea puternică până ce soluţia de acid sulfuric devine transparentă şi incoloră. În timpul dezagregării se pune în gâtul balonului o pâlnie de sticlă ce serveşte drept condensator pentru vaporii de acid sulfuric. Dezagregarea este terminată atunci când la răcire se obţine o masă solidă albă sau slab verzuie. După răcire, masa de reacţie se dizolvă în aprox. 100 cm^3 apă distilată fiind introdusă în balonul distilatorului Parnas-Wagner. Capătul aparatului este introdus în 50 cm^3 acid sulfuric 0,1 n ce se pune într-un vas conic de 250 ml.

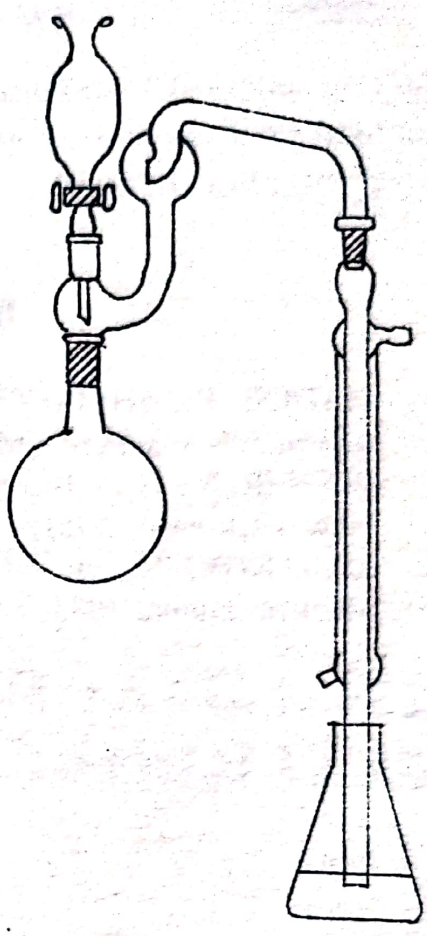


Fig.1.6.4.-1. *Aparat pentru distilarea amoniacului.*

Se toarnă încet prin pâlnie soluţia de hidroxid de sodiu 33% în aşa cantitate ca să neutralizeze acidul sulfuric şi să rămână în exces suficient pentru a deplasa amoniacul din sulfatul de amoniu format.

Prin încălzire progresivă şi apoi prin fierbere, amoniacul este complet eliminat şi prins în vasul conic se conţine acid sulfuric de factor cunoscut. Se continuă distilarea până ce aproape 2/3 din lichid a ajuns în vasul cu acid.

Excesul de acid sulfuric nelegat de amoniac este titrat cu o soluţie de hidroxid de sodiu în prezenţa reactivului Tashiro (100 ml metiloranj 0,01 şi 1 ml albastru de metil 0,1%). În momentul trecerii de la mediu acid la cel alcalin, culoarea indicatorului virează de la violet la verde.

La 1 ml soluţie de acid sulfuric 0,1 n corespund 0,0014 g azot. Formula de calcul a azotului este următoarea:

Scanned with OKEN Scanner

$$\%N = \frac{(b - c) \times 0{,}0014 \times 100}{a}$$

b - ml acid sulfuric 0,1 n adăugaţi iniţial

c - ml hidroxid de sodiu 0,1 n folosiţi la titrarea excesului de acid sulfuric

a - g substanţă luată în lucru.

BIBLIOGRAFIE

1. HADGE, P., SHERINGTON, D., C., - *Reacţii na polimernîh podlojkah v organiceskom sinteze* - Moskva, Mir, 1983.
2. PINNER, S., H., - *Practical Course în Polymer Chemistry* - Oxford-London, New-York-Paris, 1961.
3. KABANOV, V., A., - *Practicum po vysokomoleculyarnîm soedineniam* - Moskva, Himia, 1985.

Scanned with OKEN Scanner

Partea II

STRUCTURA ŞI PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE COMPUŞILOR MACROMOLECULARI

Scanned with OKEN Scanner

mii. 151794

2
STRUCTURA ŞI PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE COMPUŞILOR MACROMOLECULARI

2.1. Aspecte generale

În timp ce în primele decenii de dezvoltare a ştiinţei despre polimeri, cea mai mare parte a cercetătorilor din acest domeniu erau chimişti, în anii din urmă, datorită creşterii considerabile a numărului şi complexităţii metodelor fizice de investigare a proprietăţilor polimerilor, participarea fizicienilor la studiul polimerilor a câştigat continuu teren.

Se remarcă astăzi un număr apreciabil de fenomene fizice care sunt specifice numai substanţelor cu caracter macromolecular. Câteva aspecte fundamentale ale domeniului fizicii polimerilor vor fi discutate în cele ce urmează.

O primă problemă vizează comportarea înalt elastică pe care o manifestă aproape toate substanţele macromoleculare într-un anumit interval de temperatură ce depinde de natura chimică şi de structura polimerului. În cazul deformării înalt elastice macromoleculele capătă conformaţii întinse, care au o probabilitate statistică mai redusă, fapt ce se traduce prin scăderea entropiei sistemului. Din acest considerent deformarea înalt elastică este de natură entropică şi nu energetică, aşa cum este deformarea elastică obişnuită. Atingerea acestor stări de echilibru sub acţiunea unor solicitări exterioare este condiţionată de anumite constante de timp numite timpi de relaxare. La polimeri, timpii de relaxare sunt în general mari, deoarece dimensiunile macromoleculelor şi segmentelor de lanţ macromolecular care suferă procese de relaxare sunt mari. Ca urmare, deformarea înalt elastică se produce în timp, pe când deformarea elastică obişnuită se produce practic instantaneu (de unde şi denumirea de elasticitate convenţional instantanee). Datorită caracterului de relaxare al procesului de deformare înalt elastică a polimerilor, adeseori peste deformaţia înalt elastică se suprapune o deformaţie ireversibilă, de curgere. Rezultă că polimerii se caracterizează frecvent printr-o comportare vâsco-elastică. Deformaţiile înalt elastice ale polimerilor sunt cu cca. trei până la cinci ordine de mărime mai mari decât deformaţia elastică convenţional instantanee.

Un alt aspect se referă la existenţa concomitentă în polimeri atât a legăturilor de valenţă principale cât şi a unui număr foarte mare de legături secundare. Numărul mare de legături secundare este şi el o consecinţă a masei moleculare ridicate a polimerilor.

Scanned with OKEN Scanner

Legăturile secundare influenţează în foarte mare măsură proprietăţile de curgere, rezistenţa mecanică, comportarea la înmuiere, vâscozitatea în soluţie şi în topitură şi alte proprietăţi ale polimerilor. Datorită dimensiunilor uriaşe ale macromoleculelor, interacţiunile intermoleculare ating uneori valori comparabile ca ordin de mărime cu cele ale legăturilor de valenţă principale. Legăturile secundare se datoresc forţelor Van der Waals (forţe de orientare, de inducţie şi de dispersie) şi legăturilor de hidrogen.

O problemă importantă o constituie mărimea şi forma macromoleculelor. Se ştie că macromoleculele rezultă din înlănţuirea unui număr mare (sute, mii şi chiar zeci de mii) de molecule mici de monomer. Numărul unităţilor structurale care intră în constituţia catenei principale reprezintă gradul de polimerizare al polimerului. S-a constatat că gradul de polimerizare nu este niciodată unitar. Determinările experimentale conduc de regulă la o valoare medie a masei moleculare sau a gradului de polimerizare. În timp ce la substanţele cu moleculă mică masa moleculară este unitară şi se determină prin însumarea maselor atomice ale atomilor ce intră în compoziţia moleculei, obţinându-se aceeaşi valoare pentru oricare din moleculele substanţei respective, în cazul polimerilor înalţi masa moleculară se determină pe calea măsurătorilor fizice care conduc la valori medii ale masei moleculare. Valori medii se obţin şi în cazul măsurătorilor de mărime, formă şi structură ale macromoleculelor.

O altă problemă este cea a legării în corp solid şi a structurii fizice a polimerilor. Astăzi se ştie că substanţele macromoleculare pot fi amorfe sau bifazice (parţial amorfe şi parţial cristaline). Prezenţa concomitentă în polimerii aşa zişi cristalini atât a domeniilor cristaline cât şi a celor amorfe reprezintă una din caracteristicile cele mai specifice ale polimerilor. Acest fapt explică de ce legile termodinamicii nu pot fi aplicate substanţelor macromoleculare în forma lor clasică. Structura fizică a polimerilor condiţionează în bună măsură proprietăţile lor fizico-mecanice, fapt ce impune cunoaşterea metodelor de cercetare a structurii fizice a polimerilor, printre care se numără röentgenografia, microscopia electronică şi optică, analiza termodiferenţială, spectroscopia în infraroşu (*IR*) şi ultraviolet (*UV*), rezonanţa magnetică nucleară (*RMN*), rezonanţa electronică de spin (*RES*), microcalorimetria, spectrometria de masă ş.a. De exemplu una din consecinţele structurii bifazice a polimerilor, deci a unei neomogenităţi structurale, o constituie existenţa unor mici diferenţe între indicele de refracţie al domeniilor amorfe şi cel al domeniilor cristaline, ceea ce duce la o uşoară difuzie a luminii în polimer, deci la pierderea transparenţei şi la înlocuirea ei cu translucidităţea. Pentru a avea o bună transparenţă polimerul trebuie să aibă o structură amorfă, izotropă.

Uneori axele lanţurilor macromoleculare au direcţii preferenţiale, adică macromoleculele polimerului prezintă un anumit grad de orienare. În acest caz se poate vorbi despre faze întinse, care prezintă efecte de anizotropie, caracteristice multor proprietăţi fizice ale polimerilor, cum ar fi de exemplu rezistenţa la tracţiune.

Mai trebuie menţionat faptul că polimerilor le sunt proprii diferite forme

Scanned with OKEN Scanner

morfologice ale structurii supramoleculare, ca de exemplu fibrele, sferolitele, dendritele, monocristalii şi altele.

O serie de aspecte particulare întâlnim şi în privinţa comportării lor termice. Ca o consecinţă a polidispersităţii, polimerii nu prezintă un punct de topire bine determinat, ci se caracterizează printr-un interval mai larg sau mai îngust de topire. Comparativ cu substanţele organice cu moleculă mică, polimerii manifestă adeseori o stabilitate termică ridicată şi inflamabilitate redusă. Cele mai importante caracteristici termice ale polimerilor le constituie însă temperaturile de vitrifiere (T_g) şi de curgere (T_c), corelate cu tranziţia sticloasă şi respectiv de curgere. Ele determină în mare măsură proprietăţile mecanice, domeniile de utilizare şi condiţiile de prelucrare ale polimerilor.

O proprietate caracteristică substanţelor macromoleculare o constituie capacitatea lor de a se umfla în contact cu solvenţii. Soluţiile de polimeri se particularizează prin vâscozitate ridicată, iar sub aspect reologic au adesea o comportare nenewtoniană. Studiul soluţiilor de polimeri prezintă o deosebită importantă ştiinţifică şi practică.

Comportarea polimerilor în câmp electric se caracterizează în cele mai multe cazuri prin proprietăţi electroizolatoare, avantajoase pentru o serie de utilizări tehnice, cum ar fi industriile electrotehnică şi electronică, dar nedorite în cazul utilizării polimerilor pentru obţinerea de fire şi fibre textile din cauza tendinţei pronunţate de încărcare cu sarcini electrostatice.

Problemele trecute succind în revistă mai sus constituie obiectul de studiu al fizicii polimerilor şi prezintă interes pentru întreaga ştiinţă a fizicii. De exemplu, fizica polimerilor oferă cele mai promiţătoare perspective de dezvoltare a fizicii moleculare şi în general a fizicii solidului organic.

2.2. Determinarea masei moleculare

2.2.1. Determinarea masei moleculare a polimerilor prin metode chimice

Aspecte teoretice

Atunci când extremităţile lanţurilor macromoleculare sunt grupe funcţionale, acestea pot fi determinate cantitativ printr-o analiză chimică specifică şi masa moleculară medie numerică se va calcula cu relaţia:

$$\overline{M_n} = E/n$$

unde:

E - este numărul de echivalenţi gram grupe funcţionale terminale conţinute de un gram din polimerul cercetat;

Scanned with OKEN Scanner

n - numărul de grupe funcţionale ce aparţin fiecărei macromolecule.

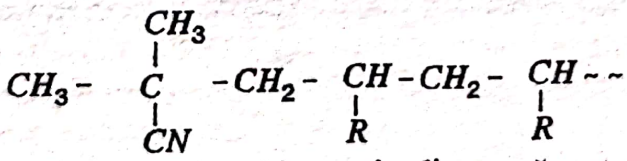
Aplicabilitatea metodelor chimice de determinare a masei moleculare este limitată. Astfel, înainte de a proceda la stabilirea conţinutului de grupe finale, este necesară o atentă purificare a polimerului de monomerul nereacţionat, de oligomeri etc. De asemenea, trebuie aleasă o metodă cu sensibilitate adecvată pentru dozarea grupelor terminale, întrucât la folosirea gravimetriei şi volumetriei, pentru care aproximările experimentale sunt de $\pm$ 20%, masa moleculară a polimerului nu trebuie să depăşească 2×10^4 - 3×10^4. La determinarea grupelor finale prin titrare sunt necesare alegerea atentă a solventului şi efectuarea unei probe martor pentru a stabili erorile introduse prin titrarea soluţiilor de polimeri.

Dacă se fac cercetări asupra unui polimer care a suferit modificări chimice (de exemplu, reacţii de substituţie), este necesar să se verifice în ce măsură au decurs aceste modificări şi dacă nu au intervenit procese de distrucţie.

Metodele chimice au avantajul că folosesc aparatură simplă, iar pentru evaluarea maselor moleculare este suficientă determinarea la o singură concentraţie.

Metodele chimice se folosesc cu precădere la caracterizarea polimerilor sintetici obţinuţi prin policondensare (poliamide, poliesteri etc.) care au la extremităţile lanţurilor grupe funcţionale provenite din monomerii de plecare. Dozarea lor se face prin titrare fotocolorimetrică, potenţiometrică sau conductometrică. În titrarea potenţiometrică se folosesc electrozi de sticlă, însă variaţia de potenţial la punctul final de neutralizare este redusă din cauza constantelor de ionizare mici ale grupelor finale. La titrarea conductometrică se folosesc electrozi simpli din fir sau placă de platină şi o aparatură sensibilă deoarece conductibilitatea electrică a soluţiilor neapoase este scăzută.

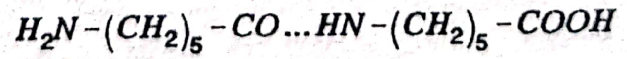
În cazul polimerilor obţinuţi prin polimerizare, aplicarea metodelor chimice de determinare a maselor moleculare, constă în dozarea elementelor caracteristice din resturile de iniţiator fixate la extremităţile lanţurilor. De exemplu, la iniţiarea cu azoizobutironitril extremităţile lanţurilor vor conţine elementul azot ce poate fi dozat prin metoda Kjeldhal:



Folosind iniţiatori cu atomi marcaţi aceştia din urmă pot fi regăsiţi la capetele lanţurilor macromoleculare şi dozaţi în funcţie de radioactivitatea lor.

În laborator se va aplica metoda titrimetrică în vederea determinării masei moleculare a poli-(ε - caprolactamei).

Lanţurile de poli(ε - caprolactamă) au la capete grupe funcţionale terminale de natură acidă şi bazică:



Scanned with OKEN Scanner

Determinarea prin titrare a numărului de grupe finale dintr-un gram de probă permite calcularea masei moleculare a poliamidei folosind următoarea relaţie empirică:

$$\overline{M_n} = \frac{200.000}{a+b}$$

în care:

- 200.000 este numărul de mililitri de soluţie bazică (sau acidă) de 0,01 N necesară pentru neutralizarea unui mol-gram de acid bibazic (sau diamină).

a - reprezintă ml soluţie acid de 0,01 N consumaţi la neutralizarea grupelor aminice dintr-un gram de probă

b - reprezintă ml soluţie bazică 0,01 N consumaţi pentru neutralizarea grupelor acide dintr-un gram de probă.

Reactivi şi aparatura necesară

- *NaOH* soluţie 0,01 n
- H_2SO_4 soluţie 0,01 n
- *HCl* soluţie 0,01 n
- 2 biurete 25 ml
- 5 flacoane conice
- soluţie indicatori
- poliamidă reprecipitată.

Într-un flacon conic de 100 ml se cântăresc la balanţa analitică 0,2-0,5 g poliamidă reprecipitată la care se adaugă cu biureta 10-20 ml soluţie H_2SO_4 0,01 N, după care se lasă să reacţioneze 2 ore, agitând periodic flaconul. Apoi conţinutul acestuia se filtrează printr-un filtru de sticlă spălând flaconul şi filtrul de 3-4 ori cu câte puţină apă distilată. Filtratul şi apele de spălare se adună într-un pahar şi se titrează cu o soluţie de *NaOH* **0,01***N* în prezenţă de fenolftaleină.

În paralel se efectuează o probă similară care se lasă să reacţioneze sub agitare periodică cu o soluţie de *NaOH* **0,01** *N*, iar excesul de alcalii se retitrează cu o soluţie de *HCl* **0,01** *N* în prezenţă de roşu de metil.

Mărimile *a* şi *b* din relaţia de mai sus se calculează astfel:

$$a = \frac{n'_{H_2SO_4} \cdot f_{H_2SO_4} - n'_{NaOH} \cdot f_{NaOH}}{g_1}$$

$$b = \frac{n''_{NaOH} \cdot f_{NaOH} - n_{HCl} \cdot f_{HCl}}{g_2}$$

unde:

Scanned with OKEN Scanner

$n_{H_2SO_4}$ - numărul de ml soluţie H_2SO_4 0,01 N adăugaţi la prima probă;

n'_{NaOH} - numărul de ml soluţie $NaOH$ 0,01 N utilizaţi la retitrarea excesului de acid sulfuric nereacţionat la prima probă;

n''_{NaOH} - numărul de ml soluţie $NaOH$ 0,01 N adăugaţi la a doua probă;

n_{HCl} - numărul de ml soluţie HCl 0,01 N utilizaţi la retitrarea excesului de $NaOH$ nereacţionat la a doua probă;

f - factorii soluţiilor 0,01 N

g_1 şi g_2 - numărul de grame poliamidă cântărită la prima, respectiv a doua probă.

2.2.2. Determinarea masei moleculare prin metoda vâscozimetrică

Aspecte teoretice

Una din particularităţile importante ale soluţiilor de polimeri constă în vâscozitatea lor ridicată în raport cu cea a solventului pur. Vâscozitatea soluţiilor de polimeri este influenţată de masa moleculară a polimerului solvit, de natura polimerului şi a solventului, de concentraţie, de temperatură şi de parametrii constructivi ai vâscozimetrului (diametrul şi lungimea capilarei, volumul rezervorului superior, înălţimea hidrostatică a coloanei de lichid care trece prin capilară). Pentru eliminarea influenţei interacţiunilor intermoleculare se lucrează de obicei cu soluţii foarte diluate (0,1 ÷ 2,0 *g/dl*), concentraţiile optime fiind cuprinse între 0,2 şi 1,0 g/dl.

Vâscozitatea soluţiilor de polimeri mai depinde şi de forma macromoleculelor, care la rândul ei, depinde de flexibilitatea catenelor macromoleculare şi este influenţată de parametrul de interacţiune dintre macromolecule şi solvent, χ. Într-un solvent bun interacţiunile polimer-solvent sunt intense, macromoleculele au o formă întinsă, iar vâscozitatea soluţiei este mare. Într-un solvent rău, macromoleculele adoptă o formă încolăcită (de ghem) deoarece interacţiunile polimer-polimer sunt mai intense decât interacţiunile polimer-solvent şi deci vâscozitatea soluţiei este mai mică.

Din măsurătorile de vâscozitate se obţin informaţii preţioase cu privire la masa moleculară, forma macromoleculelor şi parametrul de interacţiune.

Mărimi vâscozimetrice

a) Vâscozitatea dinamică, η, a unui fluid se defineşte conform legii lui Newton ca fiind egală cu raportul dintre tensiunea tangenţială, (τ) (care determină curgerea laminară a fluidului) şi gradientul de viteză de curgere (dv/dx):

Scanned with OKEN Scanner

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} \dashrightarrow \eta = \tau/(dv/dx) \qquad (2.2.2.\text{-}1)$$

Unitatea de măsură în sistemul *CGS* pentru vâscozitatea dinamică este poise-ul ($1\ cP = 3{,}6\ kg \cdot m^{-1} \cdot h^{-1}$). În sistemul *SI* unitatea de vâscozitate dinamică este pascal.secundă ($1\ Pa \cdot s = 1\ kg \cdot m^{-1} s^{-1}$).

b) Vâscozitatea cinematică, ν, se defineşte prin relaţia:

$$\nu = \eta/\rho \qquad (2.2.2.\text{-}2)$$

unde ρ este densitatea fluidului. Vâscozitatea cinematică se măsoară în stockes ($1\ St = 10^{-4}\ m^2 \cdot s^{-1}$).

Vâscozimetrele cu capilară, larg utilizate pentru măsurarea vâscozităţii soluţiilor diluate de polimeri, permit stabilirea vâscozităţii dinamice dacă se cunoaşte constanta capilarei:

$$\eta = A \rho t \qquad (2.2.2\text{-}3)$$

în care ρ este densitatea soluţiei, iar t este timpul de curgere prin capilară a unui volum determinat de soluţie. Constanta capilarei, A, depinde de raza şi lungimea capilarei, de volumul de lichid care curge prin capilară şi de înălţimea hidrostatică a coloanei de lichid. Curgerea fluidelor prin capilara vâscozimetrului se supune legii Hagen-Poiseuille:

$$\eta = \frac{\pi r^2 hg}{8 V_0 l} \rho t = A \rho t \qquad (2.2.2\text{-}4)$$

în care r este raza capilarei (fig.2.2.2-2)

- h - înălţimea hidrostaică a coloanei de lichid sub acţiunea căreia are loc curgerea prin capilară;
- g - acceleraţia gravitaţională;
- l - lungimea capilarei;
- ρ - densitatea lichidului;
- V_0 - volumul de lichid care curge prin capilară;
- t - timpul de curgere prin capilară a unui volum V_0 de lichid.

În practică, de cele mai multe ori nu este nevoie de măsurarea vâscozităţii dinamice, ci este suficient să se stabilească vâscozitatea specifică, inerentă sau intrinsecă.

c) Vâscozitatea relativă (raport de vâscozitate) se defineşte ca fiind raportul dintre vâscozitatea dinamică a soluţiei şi vâscozitatea dinamică a solventului, măsurate cu un anumit vâscozimetru, la o anumită concentraţie a soluţiei şi la o temperatură dată:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{A \rho t}{A \rho_0 t_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \qquad (2.2.2\text{-}5)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde η şi η_0 sunt vâscozităţile dinamice ale soluţiei şi respectiv solventului la o anumită temperatură, ρ şi ρ_0 sunt desităţile soluţiei şi respectiv solventului la aceeaşi temperatură, iar t şi t_0 reprezintă timpii de curgere prin capilară ai soluţiei şi, respectiv, solventului.

Întrucît de regulă se lucrează la concentraţii foarte mici ale soluţiei de polimer, $\rho \sim \rho_0$ şi deci se poate scrie:

$$\eta_{rel} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \simeq \frac{t}{t_0} \qquad (2.2.2\text{-}5')$$

d) Vâscozitatea specifică (increment de vâscozitate) se defineşte prin relaţia:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \qquad (2.2.2\text{-}6)$$

Vâscozitatea specifică, la fel ca şi vâscozitatea relativă, depinde de concentraţia soluţiei, astfel că diverse măsurători efectuate la concentraţii diferite nu pot fi comparate între ele. Pentru a aduce la un numitor comun dependenţa vâscozităţii de concentraţia soluţiei se introduc două noi mărimi vâscozimetrice, de natura unor indici, vâscozitatea redusă şi văscozitatea inerentă.

e) Vâscozitatea redusă (indice de vâscozitate):

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = \frac{\eta_{sp}}{c} \qquad (2.2.2\text{-}7)$$

unde c este concentraţia soluţiei de polimer.

f) Vâscozitatea inerentă (indice logaritmic de vâscozitate):

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta/\eta_0)}{c} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \qquad (2.2.2\text{-}8)$$

Cel mai adesea însă, pentru calculul masei moleculare a polimerilor se utilizează o mărime vâscozimetrică care nu depinde nici de concentraţie, nici de gradientul de viteză de curgere prin capilară (deci nici de parametrii constructivi ai vâscozimetrului), numită vâscozitate intrinsecă.

g) Vâscozitatea intrinsecă (indice de vâscozitate limită - IVL), cunoscută în literatura de specialitate şi sub denumnirea de indice de vâscozitate Staudinger, poate fi definită atât în raport cu indicele de vâscozitate cât şi în raport cu indicele logaritmic de văscozitate, prin extrapolarea lor la concentraţie zero şi la gradient de viteză de curgere, dv/dx, zero:

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \to 0 \\ dv/dx \to 0}} \eta_{red} = \lim_{\substack{c \to 0 \\ dv/dx \to 0}} (\eta_{sp}/c) \qquad (2.2.2\text{-}9)$$

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \to 0 \\ dv/dx \to 0}} \eta_{inh} = \lim_{\substack{c \to 0 \\ dv/dx \to 0}} (\ln \eta_{rel}/c) \qquad (2.2.2\text{-}10)$$

Aceste două relaţii de definiţie a indicelui de vâscozitate limită se bazează pe ecuaţia

Scanned with OKEN Scanner

stabilită încă din anul 1932 de către E.Kraemer şi F.van Natta, care arată că, la concentraţie infinit mică vâscozitatea redusă şi vâscozitatea inerentă coincid ca valoare:

$$\lim_{c \to 0} \eta_{red} = \lim_{c \to 0} \eta_{inh} \qquad (2.2.2\text{-}11)$$

În practică extrapolarea se face în mod curent numai în raport cu concentraţia, renunţându-se la dificila extrapolare la gradient de viteză de curgere zero, care implică utilizarea unor vâscozimetre speciale, complicate constructiv şi scumpe, prevăzute cu mai multe rezervoare superioare care permit măsurarea timpilor de curgere la diferite înălţimi hidrostatice, adică la diferite viteze de curgere.

Mărimile η_{rel} şi η_{sp} sunt adimensionale, iar mărimile η_{red}, η_{inh} şi $[\eta]$ au dimensiunile volumului specific şi se exprimă în mod curent în g/cm^3 sau în g/dl.

Metode de determinare a IVL

Întrucât relaţiile de definiţie (2.2.2-9) şi (2.2.2-10) ale IVL nu permit determinarea sa directă din valorile timpilor de curgere (măsurarea timpului de curgere a soluţiei la concentraţia zero este lipsită de sens), pentru calcularea IVL se aplică fie unele relaţii empirice, fie o metodă grafică de extrapolare a η_{red} sau a η_{inh}, sau a ambelor, la concentraţie zero.

Dat fiind faptul că în vâscozimetrie lipsesc relaţiile teoretice care descriu dependenţa vâscozităţii de concentraţie, metodele de extrapolare folosite curent se bazează pe relaţii empirice.

(i) Ecuaţia lui Huggins (1942):

$$\eta_{sp} = [\eta] \cdot c + k_1 [\eta]^2 \cdot c^2 \qquad (2.2.2\text{-}12)$$

unde k_1 este constanta lui Huggins.

(ii) Ecuaţia lui Med şi Fouss:

$$\ln \eta_{rel} = [\eta] \cdot c - k_2 [\eta]^2 \cdot c^2 \qquad (2.2.2\text{-}13)$$

unde k_2 este constanta lui Mead şi Fauss.

(iii) Ecuaţia lui Martins:

$$\log (\eta_{sp}/c) = \log[\eta] + k_3 [\eta] \cdot c \qquad (2.2.2\text{-}14)$$

în care k_3 reprezintă constanta lui Martins, corelată cu constanta lui Huggins prin expresia: $k_3 = k_1/2{,}3$. Relaţia lui Martins permite o extrapolare mai bună şi utilizarea unor valori mai mari ale concentraţiei.

(iv) Ecuaţia lui Schultz şi Blaschke (1941):

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_4 [\eta] \cdot \eta_{sp} \qquad (2.2.2\text{-}15)$$

care permite extrapolarea liniară prin reprezentarea în cordonatele $\eta_{sp}/c = f(\eta_{sp})$.

Deoarece $k_1 + k_2 = 0{,}5$, reunind expresiile (2.2.2-12) şi (2.2.2.-13) se obţine o relaţie care permite calcularea IVL pe baza măsurării vâscozităţii la o singură

Scanned with OKEN Scanner

concentraţie, fără a mai fi necesară extrapolarea la concentraţie zero (metoda punctului unic):

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c}(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})^{1/2} \qquad (2.2.2\text{-}16)$$

Pentru determinarea IVL prin metoda extrapolării grafice se aplică una din relaţiile de mai sus (12-15), sau altele similare. Cel mai frecvent se extrapolează η_{red} în baza relaţiei Huggins rescrisă astfel:

$$\eta_{red} = [\eta] + k_1[\eta]^2 \cdot c \qquad (2.2.2\text{-}17)$$

care reprezintă expresia unei drepte, $\eta_{red} = f(c)$, cu tăietura pe ordonată egală cu $[\eta]$, sau η_{inh} în baza relaţiei lui Mead şi Fauss rescrisă astfel:

$$\eta_{inh} = [\eta] - k_2[\eta]^2 \cdot c \qquad (2.2.2\text{-}18)$$

care reprezintă expresia unei drepte cu panta negativă, $\eta_{inh} = f(c)$ şi cu tăietura pe ordonată egală cu $[\eta]$ (fig.2.2.2-1).

În cazul în care numărul de puncte determinate experimental (numărul de concentraţii diferite la care se efectuează măsurători) este mic (4 sau 5), pentru a obţine o valoare mai exactă a IVL se recurge la extrapolarea în raport cu concentraţia atât a vâscozităţii reduse cât şi a vâscozităţii inerente (metoda dublei extrapolări), trasându-se cele două drepte astfel încât intersecţia lor să se afle pe ordonată, iar punctele experimentale care nu cad pe dreaptă să fie dispuse echilibrat pe cele două părţi ale dreptei şi cât mai aproape de ea (fig.2.2.2-1).

Pentru aplicarea metodelor grafice de extrapolare este necesară determinarea timpilor de curgere pentru minim 4-5 soluţii de polimer de concentraţii diferite.

Valorile IVL nu depind de concentraţie, dar depind de solventul utilizat şi de temperatură. De obicei IVL se determină la temperatura de 20 sau de $25°C$.

Corelaţia dintre masa moleculară şi vâscozitatea soluţiilor de polimeri

Teoriile asupra vâscozităţii soluţiilor de polimeri iau în consideraţie dependenţa vâscozităţii de forma şi mărimea macromoleculelor, precum şi de interacţiunile lor cu solventul. Sunt luate în discuţie soluţii de diluţie extremă, în care nu apar interacţiuni între macromolecule. Relaţiile stabilite în cadrul acestor teorii pot fi folosite fie pentru determinarea masei moleculare medii (dacă se cunoaşte forma particulelor din soluţie), fie pentru studiul formei particulelor (dacă se cunoaşte masa lor moleculară).

Dintre numeroasele relaţii deduse pentru particule de formă variată amintim relaţia lui Eibnstein, aplicabilă particulelor sferice rigide:

$$[\eta] = \frac{2,5}{\eta_R} \qquad (2.2.2\text{-}19)$$

în care η_R reprezintă densitatea unei particule sferice rigide, echivalentă ghemului

Scanned with OKEN Scanner

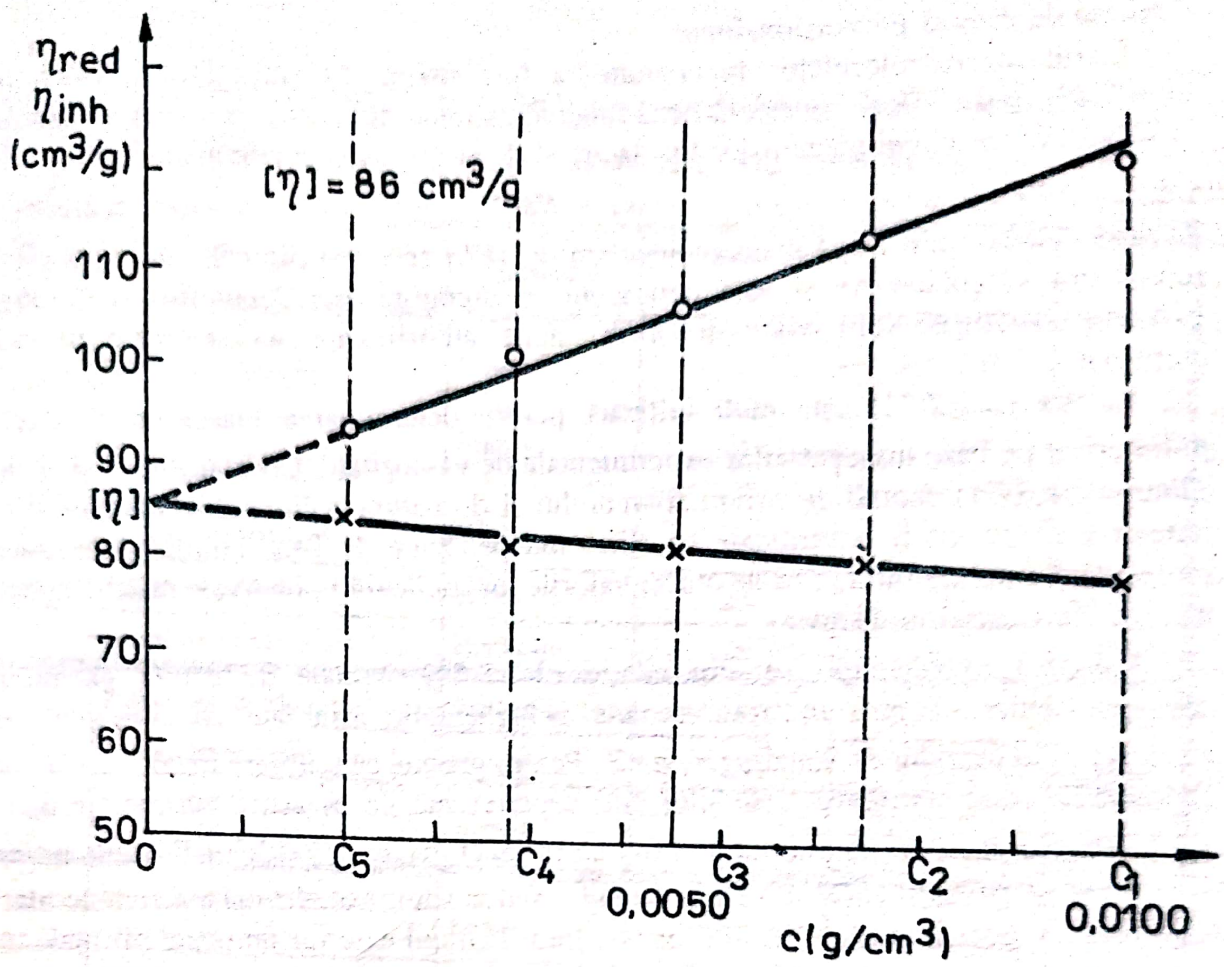


Fig.2.2.2-1. *Determinarea IVL prin metoda dublei extrapolări grafice.*

macromolecular în comportarea sa vâscozimetrică.

Macromoleculelor flexibile, înghemuite nu li se pot aplica relaţiile deduse pentru particule rigide.

Se ştie că densitatea ghemului macromolecular, η_G, scade cu masa moleculară, M, conform relaţiei:

$$\eta_G = k \cdot M^{-a} \qquad (2.2.2\text{-}20)$$

unde k şi a sunt constante.

Întrucât densitatea particulei sferice rigide echivalente este de acelaşi ordin de mărime cu ρ_G, este de aşteptat ca *IVL* pentru polimeri să ia valori cuprinse între 10^2 şi 10^4 cm^3/g. Este firesc să considerăm că ρ_R va prezenta aceeaşi dependenţă funcţională de M ca şi ρ_G. Prin urmare, între $[\eta]$ şi M, la polimeri, trebuie să existe

o relaţie de directă proporţionalitate.

Cazul macromoleculelor înghemuite, a fost studiat de către Debye-Kirkwood, Zimm, Flory ş.a. Flory consideră două modele extreme din punct de vedere al mişcării lichidului în interiorul ghemurilor încolăcite şi deduce o ecuaţie comună:

$$[\eta] = KM^{a} \qquad (2.2.2\text{-}21)$$

Această relaţie, care leagă masa moleculară de *IVL*, este una din cele mai importante relaţii din vâscozimetrie şi este cunoscută în literatură sub denumirea de „relaţia Einstein-Staudinger-Kuhn-Mark-Houwink" după autorii care au stabilit-o pe cale empirică.

Relaţia (2.2.2-21) este mult utilizată pentru determinarea masei moleculare a polimerilor pe baza măsurătorilor experimentale de vâscozitate. Constantele K şi a din relaţia (2.2.2-21) depind de natura solventului şi de natura polimerului, precum şi de temperatură şi pot fi considerate ca fiind independente de concentraţia şi de masa moleculară a polimerului, deşi de obicei valorile lor oscilează în intervale relativ înguste ale valorilor masei moleculare.

Valoarea exponentului a din relaţia (2.2.2-21) depinde de natura ghemului macromolecular. Pentru macromoleculele neînghemuite asimilate cu conceptul de bastonaş rigid introdus de Staudinger, $a = 2$. Pentru ghemul cu scurgere liberă (încolăcire „aeriană"), când scurgerea lichidului este neperturbată de prezenţa macromoleculei, $a = 1$. Pentru ghemuri parţial permeabile, ca în cazul macromoleculelor flexibile reale, $a = 1 \div 0{,}5$. În cazul ghemului impermeabil, când se admite că ghemul macromolecular imobilizează atât de perfect lichidul inclus, încât lichidul exterior nu poate pătrunde în ghem, $a = 0{,}5$. Pentru ghemurile perfect sferice, rigide şi impermeabile este valabilă relaţia lui Einstein (2.2.2-19) şi $[\eta]$ nu depinde de M; în acest caz $a = 0$.

În tabelul 1 sunt cuprinse valorile constantelor K şi a pentru câteva sisteme polimer-solvent mai uzuale.

Relaţia Mark-Houwink (21) conduce la valori medii vâscozimetrice ale masei moleculare. Masa moleculară medie vâscozimetrică este definită prin relaţia:

$$\overline{M_v} = \left(\frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/\alpha} \qquad (2.2.2\text{-}22)$$

în care N_i este numărul moleculelor caracterizate prin grad de polimerizare i, M_i este masa moleculară a acestor molecule, iar α este o constantă. Pentru cazul în care $\alpha = 1$, $\overline{M_v} = \overline{M_\omega}$, adică masa moleculară medie vâscozimetrică devine egală cu masa moleculară medie ponderală. În mod normal însă $\overline{M_n} < \overline{M_v} < \overline{M_\omega}$, $\overline{M_n}$ fiind masa moleculară medie numerică.

Scanned with OKEN Scanner

Valorile constantelor K şi a din legea experimentală Mark-Houwink pentru câteva sisteme polimer-solvent ($[\eta]$ exprimat în $cm^3 \cdot g^{-1}$)

Tabelul 2.2.2-1

Nr. crt.	Polimerul	Solventul	Temperatura (°C)	K	a
1.	Polistiren cu $M=(1,2\div540)\cdot10^3$	benzen	20	$1,23\cdot10^{-2}$	0,72
2.	Polistiren cu $M=(3,2\div1300)\cdot10^3$	benzen	25	$1,03\cdot10^{-2}$	0,74
3.	Polistiren cu $M=(3,0\div1700)\cdot10^3$	toluen	25	$1,7\cdot10^{-2}$	0,69
4.	Polistiren cu $M\simeq3,0\cdot10^5$	toluen	20	$4,16\cdot10^{-3}$	0,788
5.	Polistiren cu $M\simeq5,4\cdot10^5$	cloroform	25	$7,16\cdot10^{-3}$	0,76
6.	Poli(acetat de vinil)	acetonă	25	$1,02\cdot10^{-2}$	0,72
7.	Poli(acetat de vinil)	acetonă	30	$1,76\cdot10^{-2}$	0,68
8.	Poli(acetat de vinil) cu $M=(45\div420)\cdot10^3$	acetonă	20	$0,99\cdot10^{-2}$	0,75
9.	Poli(metacrilat de metil) cu $M=(4\div34)\cdot10^5$	acetonă	25	$9,6\cdot10^{-3}$	0,69
10.	Poli(metacrilat de metil) cu $M=(77\div7400)\cdot10^3$	benzen	20	$0,84\cdot10^{-2}$	0,73
11.	Poli(metacrilat de metil) cu $M=(2\div800)\cdot10^4$	cloroform	20	$0,60\cdot10^{-2}$	0,79
12.	Poli(metacrilat de metil) cu $M=(40\div340)\cdot10^4$	cloroform	25	$0,34\cdot10^{-2}$	0,83
13.	Poliacrilonitril	DMF	25	$2,33\cdot10^{-2}$	0,75
14.	Poliacrilonitril	DMF	20	$1,77\cdot10^{-2}$	0,78
15.	Poli(etilentereftalat)	fenol/tetracloretan (1/1)	25	$2,1\cdot10^{-2}$	0,82
16.	Poli(clorură de vinil) cu $M=(3\div12,5)\cdot10^4$	ciclohexanonă	20	$0,14\cdot10^{-2}$	1,00
17.	Poli(clorură de vinil) cu $M=(1,66\div13,8)\cdot10^4$	ciclohexanonă	25	$0,11\cdot10^{-2}$	1,00
18.	Poli(alcool vinilic) cu $M=(0,85\div170)\cdot10^4$	apă	25	$3,00\cdot10^{-1}$	0,50

Scanned with OKEN Scanner

Scopul lucrării

Se vor determina masele moleculare medii vâscozimetrice pentru polimeri obţinuţi în laborator sau industrial, în scopul caracterizării lor.

De asemenea, pentru efectuarea lucrării de laborator „Stabilirea izomeriei secvenţiale a poli(alcoolului vinilic)" se vor determina masele moleculare medii vâscozimetrice ale poli(alcoolului vinilic) nedegradat şi ale poli(alcoolului vinilic) degradat cu acid periodic.

În lucrările de caracterizare a polidispersităţii polimerilor prin metode de fracţionare preparative se vor determina masele moleculare ale fracţiilor separate din polimer în vederea trasării curbelor de distribuţie a maselor moleculare.

Dacă este nevoie de o caracterizare riguroasă a probei se lucrează cu soluţii de concentraţii şi se determină IVL prin metoda dublei extrapolări grafice.

Dacă trebuie caracterizate un număr mai mare de probe (de exemplu la fracţionarea polimerilor), pentru a se asigura operativitatea necesară se va recurge la determinarea IVL prin metoda punctului unic, măsurându-se deci vâscozitatea unei singure soluţii, de regulă la o concentraţie $\geq 1 g/dl$.

Aparatură şi materiale necesare

- vâscozimetre cu capilară
- cronometru
- termostat
- pipete gradate
- flacoane cotate
- solvenţi organici
- pară de cauciuc.

Modul de lucru

Dacă se are în vedere determinarea IVL prin metoda punctului unic se prepară la flacon cotat o singură soluţie de polimer, de preferinţă cu concentraţia cuprinsă în domeniul $0,0030 \div 0,0100$ g/cm^3. Se recomandă în acest caz să se utilizeze un vâscozimetru Ostwald sau Ubbelohde.

Dacă IVL se determină pe cale grafică, atunci din fiecare probă se prepară patru până la şase soluţii de concentraţii diferite, cuprinse în domeniul 0,0020-0,0100 sau chiar până la 0,0200 g/cm^3, ai căror timpi de curgere se determină cu un vâscozimetru Ostwald sau Ubbelohde. Este preferabil să se utilizeze un vâscozimetru Ubbelohde cu diluţie, în care caz numai cea mai concentrată dintre soluţii (c_1 din fig.2.2.2-1) trebuie preparată în flacon cotat, celelalte concentraţii, mai mici, urmând a se realiza prin diluare cu solvent direct în vâscozimetru.

În toate cazurile trebuie determinat şi timpul de curgere al solventului (care se notează cu t_0) folosind acelaşi vâscozimetru şi lucrând la aceeaşi temperatură ca şi la

Scanned with OKEN Scanner

determinarea timpilor de curgere ai soluţiilor. La utilizarea unui vâscozimetru de tip Ostwald se va lua în lucru mereu acelaşi volum de lichid, măsurat cu o pipetă.

Menţinerea constantă a temperaturii vâscozimetrului se asigură cu ajutorul ultratermostatelor sau prin introducerea lor în băi de vâscozimetrie termostate.

În cele ce urmează se vor descrie vâscozimetrele Ostwald şi Ubbelohde, care sunt cel mai larg utilizate în vâscozimetrie şi se va indica modul de lucru cu aceste aparate.

Vâscozimetrul Ostwald

Acest tip de vâscozimetru se caracterizează printr-o construcţie simplă, o relativă robusteţe şi o maniabilitate mai mare decât alte tipuri de vâscozimetre cu capilară. Nu poate fi însă adaptat pentru realizarea diluţiilor în situ, ceea ce impune ca fiecare soluţie să fie preparată separat, la flacon cotat. După măsurarea timpului de curgere al fiecărei soluţii, vâscozimetrul trebuie golit, spălat şi uscat.

Aparatul (fig.2.2.2-2) se compune în principal din capilare (3) şi din două rezervoare; rezervorul superior (2), delimitat de reperul M_1 şi M_2 materializate prin linii circulare şi, eventual prin gâtuituri şi rezervorul inferior (5), al cărui volum este de câteva ori mai mare decât volumul rezervorului superior. Diametrele obişnuite ale capilarelor variază între 0,3 şi 1,5 mm.

Lichidul de măsurat se introduce cu pipeta prin tubul (6) în rezervorul (5). Nivelul lichidului în rezervorul (5) trebuie să fie acelaşi la toate determinările; dacă pe rezervorul (5) nu este prevăzut un reper special în acest scop, atunci, pentru toate determinările se va măsura cu pipeta exact acelaşi volum de soluţie sau de solvent. Se lasă apoi câteva minute pentru ca lichidul să ia temperaura băii.

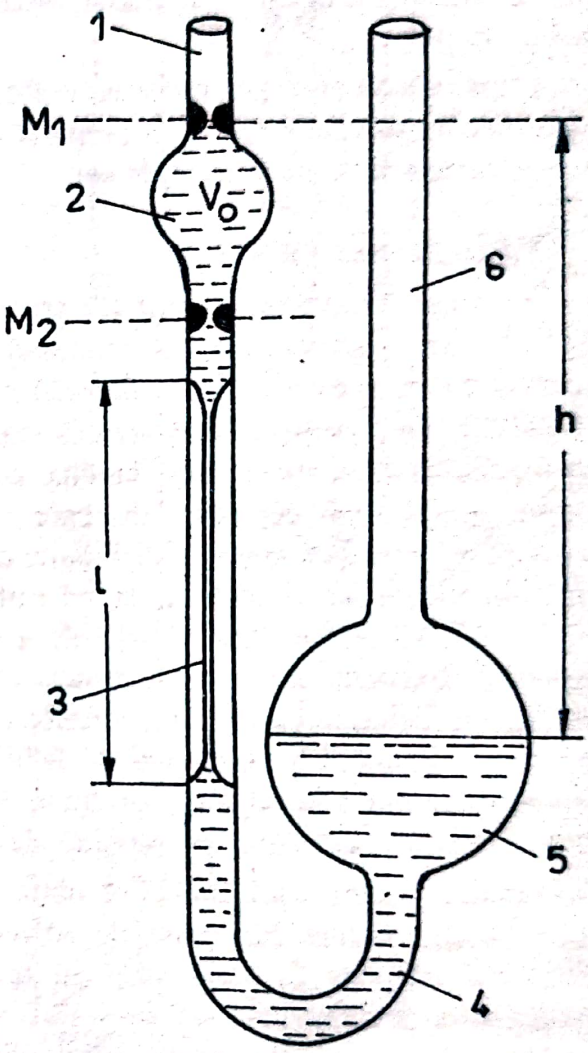


Fig.2.2.2.-2. *Vâscozimetrul Ostwald.*

Suflând cu o pară de cauciuc în tubul (6) sau aspirând cu ajutorul unei trompe de vid în tubul (1) se ridică lichidul de măsurat în rezervorul superior (2) până când nivelul său depăşeşte reperul M_1. Se lasă apoi lichidul să se scurgă liber prin capilară. Se

Scanned with OKEN Scanner

cronometrează timpul necesar volumului de lichid V_0, cuprins între reperele M_1 şi M_2, să se scurgă prin capilară. Aceasta înseamnă că cronometrul se declanşează şi se opreşte în momentele în care vârful meniscului lichidului este tangent la reperul M_1 şi respectiv la reperul M_2.

Pentru una şi aceeaşi soluţie se fac mai multe citiri ale timpului de curgere prin capilară şi se calculează valoarea medie aritmetică. În timpul determinărilor temperatura băii de termostare în care este plasat vâscozimetrul nu trebuie să aibă variaţii mai mari de $\pm$ 0,2°C.

După ce s-au efectuat citirile necesare pentru o soluţie, vâscozimetrul se goleşte, se spală bine cu solventul folosit la prepararea soluţiei respective,se clăteşte cu acetonă şi în final se usucă la un suflător de aer.

Vâscozimetrul Ubbelohde

Pe lângă rezervorul inferior (9) şi cel superior (5), limitat de reperele M_1 şi M_2 (fig.2.2.2-3), existente şi la vâscozimetrul Ostwald, vâscozimetrul Ubbelohde mai este prevăzut cu un rezervor intermediar (7) pus în legătură cu atmosfera prin intermediul tubului (3). La ieşirea din capilara (6), coloana de lichid care se scurge se transformă într-o peliculă de lichid ce curge laminar pe pereţii rezervorului (7). Ca urmare, capătul inferior al coloanei de lichid (h) care curge prin capilară se va afla la un nivel „suspendat" deasupra nivelului lichidului din rezervorul inferior (9). Viteza de curgere prin capilară nu mai este în acest fel influenţată de nivelul lichidului din rezervorul inferior (9). Vâscozimetrele Ubbelohde se caracterizează deci ca vâscozimetre cu nivel suspendat. Existenţa nivelului suspendat elimină o serie de erori datorate fluctuaţiilor nivelului de lichid din rezervorul inferior (de bază) în cursul măsurătorii şi face inutilă măsurarea riguroasă a volumului de lichid luat în lucru. În plus, existenţa nivelului suspendat permite adaptarea acestui tip de vâscozimetru la realizarea diluţiilor „in situ", adică direct în vâscozimetru; plecând de la soluţia cea mai concentrată (soluţia cu concentraţia C_1 din fig.2.2.2-1) se obţin succesiv soluţii mai diluate prin adăugarea succesivă de volume cunoscute de solvent direct în vâscozimetru. Vâscozimetrele Ubbelohde adaptate în acest scop au rezervorul de bază (9) mărit şi se numesc vâscozimetre cu diluţie.

Utilizarea acestui tip de vâscozimetru este recomandabilă îndeosebi în cazul când IVL se determină prin metode de extrapolare grafice, ceea ce impune măsurarea timpilor de curgere ai soluţiei la o serie de concentraţii diferite.

Se prepară la flacon cotat numai soluţia cea mai concentrată. Un volum exact măsurat din această soluţie se pipetează în rezervorul (9) prin tubul (2). Se alege acest volum astfel încât să fie suficient pentru a umple rezervoarele (7), (5) şi (4). Ramura (3) a vâscozimetrului se închide cu un dop sau robinet şi se ridică soluţia în capilară, până la umplerea parţială a rezervorului de siguranţă (4), fie prin aspiraţie în tubul (1) cu

Scanned with OKEN Scanner

ajutorul unei trompe de vid, fie prin crearea cu ajutorul unei pare de cauciuc a unei presiuni în tubul (2). Înainte de începerea cronometrării ramura (3) trebuie pusă în contact cu atmosfera; aerul atmosferic pătrunde în rezervorul intermediar (7), coloana de lichid care coboară din rezervorul (4) până în rezervorul (9) se întrerupe şi astfel se creează nivelul suspendat. Se lasă soluţia să se scurgă liber prin capilară şi se cronometrează timpul necesar volumului V_0 de soluţie ca să străbată capilara. Cronometrul se declanşează şi se opreşte la trecerea meniscului de lichid prin dreptul reperelor M_1 şi respectiv M_2. Se fac mai multe citiri şi se ia în calcul valoarea medie aritmetică.

Pentru a obţine o nouă soluţie mai diluată se adaugă cu pipeta un volum exact măsurat de solvent. Întrucât masa substanţei dizolvate (polimerului) aflată în vâscozimetru nu se modifică prin diluare, dacă se cunoaşte concentraţia ce se doreşte a fi obţinută, se poate calcula volumul de solvent ce trebuie adăugat la soluţia existentă în vâscozimetru:

$$v_i = v_{i-1} + v_{si} = \frac{m_p}{c_i} = \frac{v_1 c_1}{c_i} (\mathrm{cm^3}) \qquad (2.2.2\text{-}23)$$

unde v_i şi c_i reprezintă volumul $(\mathrm{cm^3})$ şi respectiv concentreaţia $(\mathrm{g/cm^3})$ soluţiei ce urmează a fi preparată prin diluare, v_{si} este volumul de solvent ce trebuie adăugat peste soluţia anterioară (care are volumul v_{i-1}), iar m_p este masa de polimer (în g) aflată în rezervorul vâscozimetrului sub formă dizolvată.

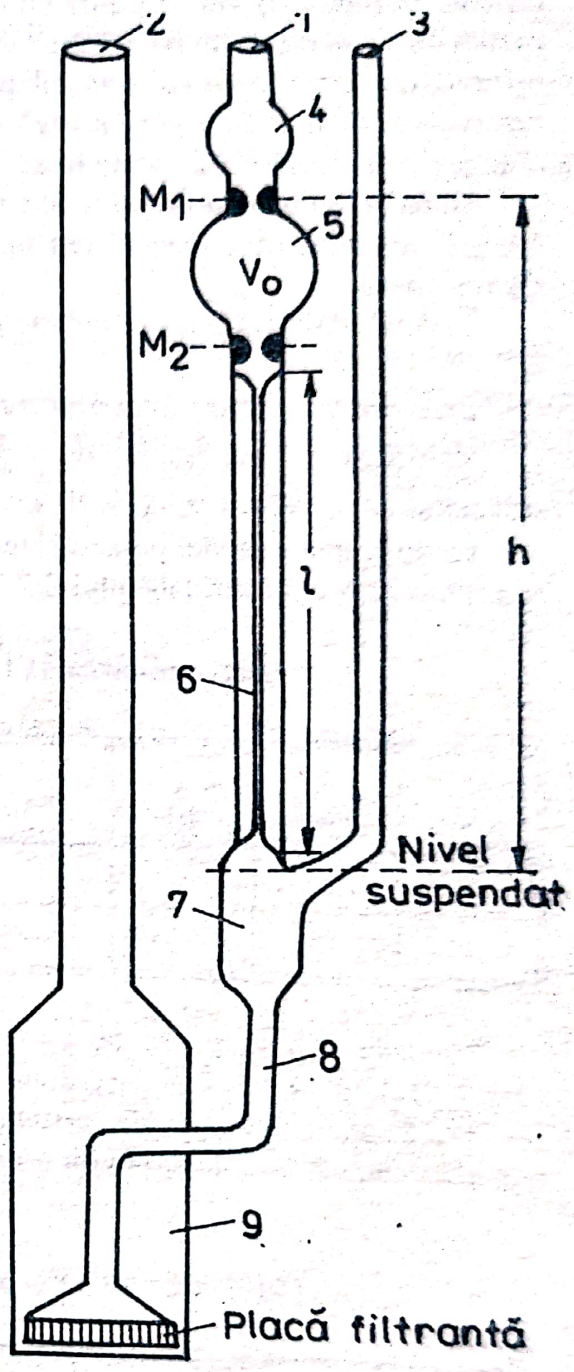


Fig.2.2.2.-3. *Vâscozimetrul Ubbelohde cu diluţie.*

După diluarea soluţiei $i-1$ cu volumul v_{si} de solvent este necesar să se omogenizeze conţinutul rezervorului de bază al vâscozimetrului. În acest scop se astupă cu un dop (sau chiar cu degetul) tubul (1) al vâscozimetrului şi se suflă aer cu o pară de

Scanned with OKEN Scanner

cauciuc în tubul (3) sau se aspiră cu o trompă de vid în tubul (2). Această operaţie de barbotare a aerului în rezervorul inferior se repetă de câteva ori. Pentru a clăti rezervoarele superioare cu noua soluţie se face o manevră de ridicare a soluţiei până în rezervorul (4) şi se lasă să se scurgă fără a cronometra. Numai după aceste operaţii de omogenizare şi clătire se poate trece la efectuarea citirilor timpilor de curgere.

După determinarea timpilor de curgere ai soluţiei la toate concentraţiile necesare se goleşte vâscozimetrul, se spală repetat cu solvent şi apoi se determină timpul de curgere a solventului.

În final vâscozimetrul se goleşte de solvent, se clăteşte cu acetonă şi se usucă.

Prelucrarea datelor experimentale

Valorile medii ale timpilor de curgere măsuraţi experimental se notează cu t_0 pentru solvent şi cu t_i pentru soluţiile de diverse concentraţii c_i.

La aplicarea metodei punctului unic pentru determinarea IVL, datele experimentale se prelucrează conform tabelului 2.2.2-2.

Determinarea IVL prin metoda punctului unic

Tabelul 2.2.2-2.

Nr. probei	c_i (g/cm^3)	t_i (s)	η_{rel}	$\ln\eta_{rel}$	η_{sp}	$(\eta_{sp}-\ln\eta_{rel})$ 1/2	$[\eta]$ (cm^3/g)
0	0	-	-	-	-	-	
1							

Valorile η_{rel} şi η_{sp} se calculează cu patru zecimale folosind relaţiile (2.2.2-5) şi (2.2.2-6). IVL se calculează cu două zecimale aplicând relaţia (2.2.2-16).

Dacă se aplică metoda extrapolării grafice pentru determinarea IVL, datele experimentale se prelucrează conform tabelului (2.2.2-3).

Determinarea IVL prin metoda extrapolării grafice

Tabelul 2.2.2-3.

Nr. probei	c_i (g/cm^3)	t_i (s)	η_{rel}	$\ln\eta_{rel}$	η_{sp}	η_{red} (cm^3/g)	η_{inh} (cm^3/g)
0	0	-	-	-	-	-	-
1							

Scanned with OKEN Scanner

Se reprezintă grafic η_{red} şi η_{inh} în funcţie de concentraţie (vezi fig.2.2.2-1) şi, din tăietura celor două drepte pe ordonata la origine (la $c=0$) se determină valoarea indicelui de vâscozitate limită.

Masa moleculară medie vâscozimetrică se calculează cu relaţia Mark-Houwink (21) rescrisă astfel:

$$\overline{M_v} = \left(\frac{[\eta]}{K}\right)^{1/a} \qquad (2.2.2\text{-}24)$$

Valorile constantelor K şi a se găsesc tabelate în literatura de specialitate (vezi şi tabelul 2.2.2-1). Trebuie avut grijă ca valorile K şi a alese să corespundă perechii polimer-solvent studiate, temperaturii la care s-au efectuat determinările experimentale şi domeniului de mase moleculare în care se situează cu aproximaţie masa moleculară a polimerului studiat.

BIBLIOGRAFIE

1. SCHURZ, J. - *Physikalische Chemie der Hochpolymeren. Eine Einführung* - Springer-Verlag, Berlin, 1974.
2. MEYERHOFF, G. - *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* - 3,59 (1961).
3. BRANDRUP, J. - *E.H.Immergut und H.G.Elias, Eds., Polymer Handbook* - Intersci. Publ., New York, 1966.
4. MUREŞAN, I. - *Chimia macromoleculelor* - Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1977.
5. TVETCOV, V.N., ESKIN, V., E., FRENKEL, S., I., - *Structura macromolecul v rastvorah* - Izd. Nauka, Moscova, 1964.
6. BRAUN,D., CHELDRON UND W.KERN, H., - *Praktikum der makromolekularen organischen Chemie* - Verlag Heidelberh, 1971.

Scanned with OKEN Scanner

2.3. Determinarea polidispersității după masa moleculară a polimerilor

Aspecte teoretice

Compuşii macromoleculari sunt alcătuiţi din amestecuri de molecule care se deosebesc din punct de vedere al masei moleculare şi în ce priveşte structura fizică. Spunem că polimerii prezintă o neomogenitate dimensională şi una structurală.

Neomogenitatea structurală se datoreşte fie prezenţei în polimer a diferiţi izomeri de configuraţie (izomeri de catenă, de secvenţă, de tacticitate sau mezomeri geometrici), în care caz avem de a face cu o neomogenitate configuraţională, fie gradului diferit de încolăcire al macromoleculelor, în care caz avem de a face cu o neomogenitate conformaţională.

Neomogenitatea dimensională (a maselor moleculare) se numeşte polidispesitate sau polimolecuritate şi influenţează în mare măsură proprietăţile de prelucrare şi de exploatare ale polimerilor.

Pentru studierea polidispersităţii polimerilor se aplică metoda fracţionării, care permite separarea speciilor de macromolecule, funcţie de masele lor moleculare, în fracţiuni mai mult sau mai puţin omogene din punct de vedere al masei moleculare. După separare, fracţiunilor li se determină cantitatea şi masa moleculară. Pe baza datelor astfel obţinute se pot trasa curbele de distribuţie a maselor moleculare, cu ajutorul cărora se poate aprecia gradul de polidispersitate al polimerului studiat. Deoarece proprietăţile fizice ale substanţelor macromoleculare variază între omologii apropiaţi separarea polimerului în termeni individuali, este practic imposibilă. Ca urmare, se separă doar fracţiuni ce conţin mai mulţi termeni ai seriei polimer omoloage cuprinşi între limite apropiate. Rezultă că masa moleculară a acestor fracţiuni va fi, de asemenea, o medie statistică.

Tehnicile experimentale folosite pentru fracţionare se bazează pe dependenţa unor proprietăţi fizice de masa moleculară, de exemplu pe dependenţa solubilităţii de masa moleculară.

Metodele de fracţionare se pot clasifica în metode preparative (fracţiunile sunt separate efectiv din sistem) şi metode analitice (fracţiunile nu sunt separate din sistem). Cele mai utilizate metode de fracţionare sunt cele care se bazează pe variaţia solubilităţii cu masa moleculară. Dintre acestea fac parte următoarele metode preparative:

a) precipitarea fracţionată, cu următoarele variante:
- prin adăugare de nesolvent;
- prin evaporarea izotermă a solventului;
- prin scăderea treptată a temperaturii soluţiei;

b) dizolvarea fracţionată, cu următoarele variante:
- extracţie din pelicule;
- extracţie din coloană;

Scanned with OKEN Scanner

- extracţie succesivă;

precum şi următoarele metode analitice:

a) titrarea turbidimetrică;

b) măsurarea volumului de gel.

Mărimea care caracterizează energia de interacţiune polimer-solvent este parametru de interacţiune Flory-Huggins (χ). Parametrul de interacţiune este o mărire adimensională şi constituie o măsură a capacităţii solventului respectiv de a dizolva polimerul dat. În general, cu cât solventul este mai bun, cu atât valoarea parametrului de interacţiune este mai mică. În cazul soluţiilor atermice (când dizolvarea are loc fără efecte calorice) $\chi = 0$ şi componenţii sunt miscibili în orice proporţie. Miscibilitate nelimitată avem şi în cazul în care dizolvarea are loc cu degajare de căldură (solvire exotermă) ($\chi < 0$). Chiar şi în cazurile în care $\chi > 0$, dar are valori mici, amestecarea este nelimitată. Începând însă de la o anumită valoare a parametrului de interacţiune, numită valoare critică (χ_{cr}), începe procesul de separare de faze, respectiv toate macromoleculele pentru care $\chi < \chi_{cr}$, se dizolvă, formând una din faze (solul) şi toate macromoleculele pentru care $\chi \geq \chi_{cr}$ nu se dizolvă, formând cea de a doua fază (gelul).

Valoarea critică a parametrului de interacţiune depinde de gradul de polimerizare al polimerului (deci de masa moleculară) prin intermediul unei mărimi n, proporţională cu gradul de polimerizare $\overline{GP}$:

$$\chi_{cr} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{\sqrt{n}}\right)^2 \qquad (2.3\text{-}1)$$

În cazul amestecării unui solvent cu un compus micromolecular $GP = 1$, deci $\chi_{cr} = 2$. În cazul polimerilor înalţi $GP \to \infty$, deci $\chi_{cr} \to 1/2$. Într-un polimer real GP variază în limite relativ largi, ceea ce înseamnă că fiecare fracţie din polimer este caracterizată de o anumită valoare a lui χ_{cr}, şi anume cu cât GP al fracţiei este mai mare cu atât valoarea lui χ_{cr} este mai mică, tinzând la 1/2.

Rezultă că pentru o pereche dată polimer-solvent, la o temperatură dată, separarea în faze a sistemului se produce dacă $\chi \geq \chi_{cr}$; cum χ_{cr} este dependent de GP, rezultă că macromoleculele se distribuie în cele două faze, funcţie de GP. Una din faze este formată dintr-o soluţie extrem de diluată numită sol, iar cealaltă fază este formată dintr-o soluţie foarte concentrată (polimer umflat) numită gel.

Compoziţiile celor două faze sunt date de funcţia de distribuţie Bröbsted-Schulz:

$$\frac{\varphi_2^g}{\varphi_2^s} = e^{nA} \qquad (2.3\text{-}2)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care φ_2 reprezintă fracţia volumică a polimerului în gel (g) şi respectiv în sol (s), iar A este o constantă care depinde de natura perechii polimer-solvent. Mărimea n depinde de GP.

Din relaţia Brönsted-Schulz rezultă că şi concentraţia polimerului în sol scade exponenţial cu GP şi tocmai acest fapt stă la baza procesului de fracţionare, în sensul că solul conţine numai macromoleculele cu GP mic (pentru care $\chi < \chi_{cr}$).

Principiul metodelor de fracţionare prin dizolvare fracţionată constă deci în faptul că $\chi_{cr} = f(1/GP)$. Se urmăreşte deci realizarea succesivă a condiţiei $\chi < \chi_{cr}$, mai întâi pentru termenii inferiori ai seriei polimer omoloage, apoi pentru termenii cu GP din ce în ce mai ridicat. Acest lucru se poate realiza prin tratarea succesivă a probei de polimer cu solvenţi cu putere de dizolvare din ce în ce mai mare, adică cu valori ale lui χ din ce în ce mai mici. Practic însă nu se lucrează cu solvenţi diferiţi şi se utilizează amestecuri de solvent/nesolvent cu compoziţie variabilă, în sensul creşterii treptate a raportului solvent/nesolvent, astfel încât valoarea lui χ să scadă treptat.

Metoda dizolvării fracţionate permite să se lucreze cu canităţi mici de probă (chiar sub 1 g), dar, deoarece soluţiile trebuie să fie foarte diluate, necesită utilizarea unor volume relativ mari de solvent.

Pentru a grăbi instalarea echilibrului între faze este necesar să se realizeze o suprafaţă mare de contact între polimer şi solvent (cca.0,1 m^2 pentru fracţionarea a 1 g de polimer). În acest scop polimerul se depune sub formă de peliculă pe un suport solid cu suprafaţă specifică mare (ştraifuri de carton, hârtie sau folie de aluminiu, sită de cupru, silicagel, bile de sticlă, inele Raschig, pulbere de cuarţ, etc.). Stratul de polimer depus pe suport trebuie să fie suficient de subţire pentru a permite macromoleculelor din profunzimea sa să difuzeze spre suprafaţă, altfel spus, pentru ca solventul să poată extrage macromoleculele solubile din întreg stratul de polimer. Se recomandă ca grosimea peliculei să nu depăşească 10^{-2} mm.

Polimerul depus pe suport se tratează cu volume egale de amestecuri solvent/nesolvent (de ordimniul a 10^2 cm^3).

Scopul lucrării

Se va separa în fracţiuni prin metoda dizolvării fracţionate (varianta prin extracţie din peliculă) o probă de poliacetat de vinil.

Se vor extrage minim 8 fracţii.

Se vor determina masele fracţiunilor extrase, precum şi masele lor moleculare. Pentru determinarea maselor moleculare se va aplica metoda vâscozimetrică.

Pe baza acestor date experimentale se vor trasa curba de distribuţie integrală şi curba de distribuţie diferenţială a maselor moleculare.

Scanned with OKEN Scanner

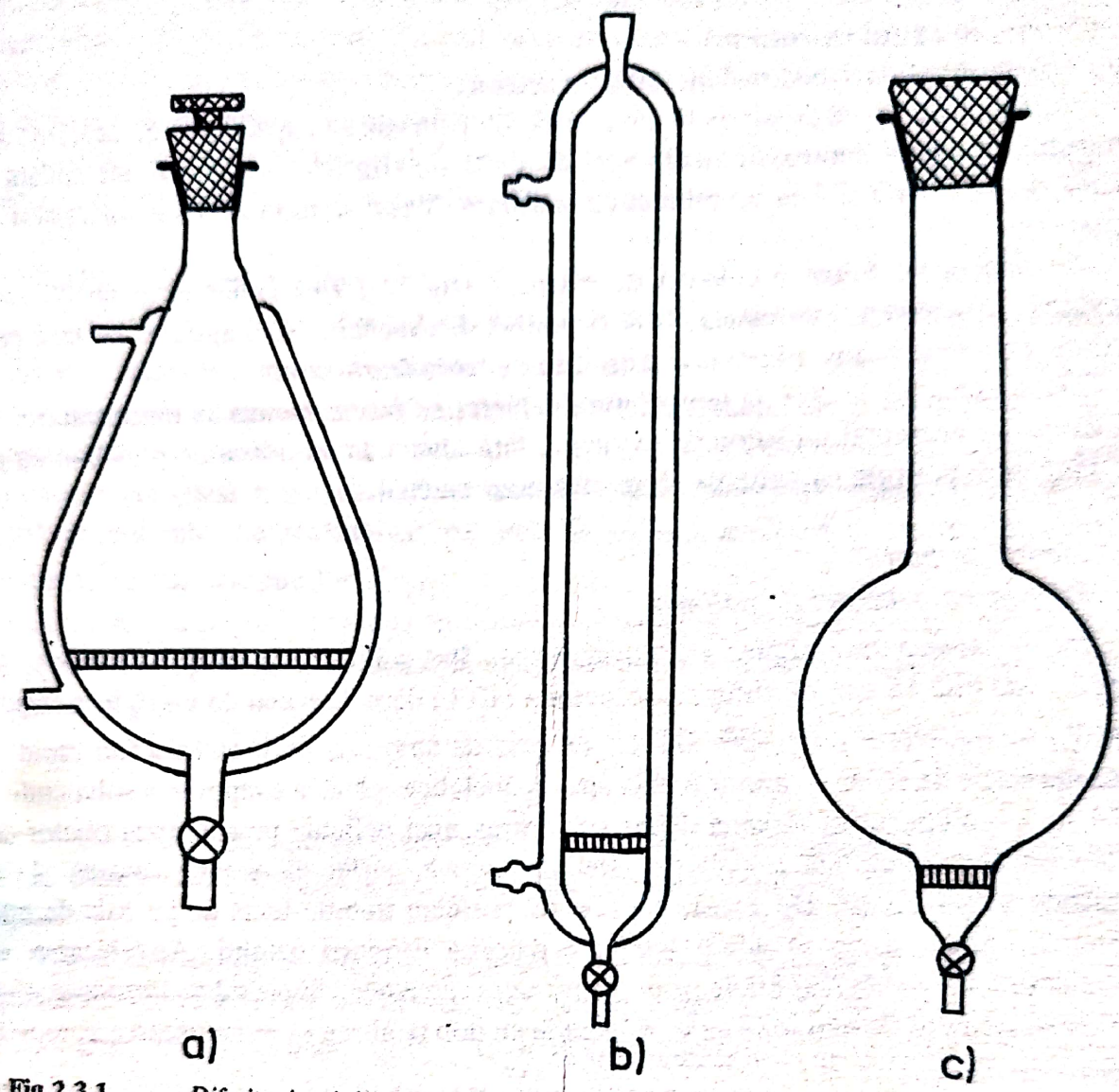


Fig.2.3-1. *Diferite tipuri de aparate de extracţie din pelicule.*

Aparatură şi materiale necesare

Aparatura

- aparat pentru extracţie din pelicule
- ultratermostat
- bile de sticlă (d=3-4 mm)
- biurete automate pentru dozarea
- biurete automate pentru dozarea solventului şi nesolventului
- pahare Berzelius de 100 sau 150 ml pentru culegerea fracţiunilor
- acetat de etil (solvent)

Materiale

- acetat de etil (solvent)
- eter de petrol (nesolvent)
- poli(acetat de vinil), soluţie 10% în acetonă

Scanned with OKEN Scanner

- eter de petrol (nesolvent)
- poli(acetat de vinil), soluţie 10% în acetonă.

Aparatul de extracţie din pelicule constă dintr-un vas cu capacitatea de cca.300 ml, prevăzut cu manta pentru circulaţia apei de încălzire (fig.22.1 a). Vasul are sudată în partea de jos o frită G 1 la un robinet de evacuare. Vasul se montează într-un aparat de agitare.

Se mai poate folosi o coloană de extracţie (fig.23-1 b) cu diametrul de 20 mm, prevăzută de asemenea cu manta, frită şi robinet de evacuare. Aici agitarea se face prin introducerea în coloană a unei tevi prin care se barbotează azot.

Dacă extracţia se face la temperatura camerei se poate renunţa la termostatare. În fig.23-1 este prezentat un balon de extracţie, fără manta de termostatare prevăzut cu un gât lung care permite ca agitarea să se efectueze manual.

Modul de lucru

Pregătirea peliculei de polimer

Într-o capsulă de porţelan se introduc cca. 500 g bile de sticlă ($D \approx 3$ mm). Se toarnă peste bile 15 cm^3 de soluţie concentrată (10%) de poli(acetat de vinil) în acetonă. Capsula se încălzeşte uşor ($30-35°C$) pe baie de apă, sub nişă, amestecând rapid şi continuu bilele de sticlă cu ajutorul unei spatule metalice, până la evaporarea solventului, astfel încât polimerul să rămână depus sub forma unei pelicule pe suprafaţa bilelor de sticlă. Uscarea completă a peliculei trebuie evitată, altfel ea devine casantă şi se desprinde de pe suport. De aceea, capsula de porţelan trebuie luată de pe baia de apă imediat ce bilele încep să adere între ele datorită formării gelului. Amestecarea se continuă la rece până când bilele se desprind unele de altele. Suportul se introduce apoi imediat în aparatul de extracţie care se închide cu dop pentru a se evita uscarea completă a peliculei.

În cazul în care amestecarea nu s-a făcut corect, polimerul se aglomerează sub formă de cocoloaşe nedepuse pe bile. În această situaţie se procedează la redizolvarea polimerului în acetonă, după care se reia operaţia de la capăt.

Extracţia fracţiunilor

Extracţia se realizează cu amestecuri acetat de etil (eter de petrol cu compoziţia variind între 50/50 şi 100/0 în volume). Amestecurile solvent/nesolvent se prepară într-un flacon conic prevăzut cu dop rodat. Volumul de solvent şi de nesolvent se vor doza riguros cu ajutorul biuretelor automate.

Polimerul depus pe suport se tratează întâi cu amestecul solvent/nesolvent cel mai sărac în solvent; acesta va extrage din peliculă macromoleculele cu masa moleculară cea mai mică (fracţia I-a). Pentru a grăbi dizolvarea se agită continuu conţinutul

Scanned with OKEN Scanner

extractorului, evitând însă mişcările energice care pot provoca sfărâmarea peliculei şi desprinderea ei de pe suport. Timpul necesar extracţiei unei fracţiuni este de 25 de minute, după care soluţia se evacuează prin robinetul de la partea inferioară a aparatului de extracţie şi se culege într-un pahar etichetat şi tarat la balanţa analitică.

Se introduce apoi în aparatul de extracţie al doilea amestec solvent/nesolvent şi se continuă ca mai sus până la extragerea ultimei fracţiuni.

Prelucrarea fracţiunilor

Fracţiunile extrase se prezintă sub formă de soluţii. Solventul se evaporă fie la vid, fie în aer. Paharele conţinând soluţiile se pot încălzi pe baie de apă la $40°C$ până când nu mai rămân în pahare decât 5-10 ml de lichid. În continuare, evaporarea trebuie făcută la temperatura camerei pentru a evita degradarea termooxidativă a polimerului. După eliminarea completă a solventului, polimerul rămâne depus pe fundul paharelor sub formă de pelicule. Se recântăresc paharele la balanţa analitică şi se calculează prin diferenţă, masele fracţiunilor (W_i).

Apoi se redizolvă fracţiunile în acetonă şi soluţiile obţinute se aduc cantitativ în flacoane cotate de 25 ml. Se aduce la marcă cu acetonă şi se calculează concentraţiile soluţiilor obţinute:

$$c_i = \frac{W_i}{25} \ (g/cm^3) \qquad (2.3\text{-}3)$$

Este recomandabil ca valorile concentraţiilor soluţiilor să fie cuprinse între 0,0030 şi 0,0150 g/cm³. (Dacă fracţiunea este prea mare, se poate elimina o parte din pelicula de polimer).

Aceste soluţii vor fi utilizate pentru determinarea vâscozităţii. Vâscozitatea se măsoară cu un vâscozimetru Ostwald, în conformitate cu indicaţiile date în lucrarea 2.1.2. Indicii de vâscozitate limită $([\eta]_i)$ ai fracţiunilor se vor calcula prin metoda punctului unic (relaţia 2.2.-16) în care scop se va completa tabelul 2.2.2-2. Se vor calcula apoi masele moleculare medii vâscozimetrice ale fracţiunilor (conform relaţiei (2.2.2-21)) şi se vor nota cu M_i.

Prelucrarea datelor experimentale

În vederea trasării curbelor de distribuţie, datele experimentale (masele fracţiunilor, W_i şi masele lor moleculare medii vâscozimetrice, M_i) se trec într-un tabel ca mai jos.

Scanned with OKEN Scanner

Prelucrarea datelor experimentale de la fracţionarea poliacetatului de vinil

Tabelul 2.3-1.

Nr. fracţiei	W_i (g)	ω_i (%)	$\sum \omega_i$ (%)	M_i x10^{-3}	ΔM_i x10^{-3}	$\Delta M_i/2$ x10^{-3}	$(M_1)_i$ x10^{-3}	$(\Delta M_1)_i$ x10^{-3}	$\frac{\omega_i}{(\Delta M_1)_i}$ x10^4 (%)
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1									
⋮									
8									

Coloanele tabelului cuprind următoarele date:

0) Numai valoarea $(M_1)_0$ (vezi relaţia 23-8)

1) Numerele de ordine ale fracţiunilor (1-8)

2) Masele fracţiunilor (4 zecimale)

3) Fracţiile ponderale ale fracţiunilor (o zecimală):

$$\omega_i = \frac{W_i}{W}100; \quad W = \sum_{i=1}^{8} W_i \tag{2.3.4}$$

4) Sumele fracţiilor ponderale ale tuturor fracţiunilor anterioare plus 1/2 din fracţia ponderală a termenului curent, i :

$$\sum \omega_i = \sum_{i=1}^{i-1} \omega_i + \frac{\omega_i}{2} = \omega_1 + \omega_2 + \ldots + \frac{\omega_i}{2} \tag{2.3-5}$$

Acest calcul pleacă de la ipoteza că 1/2 din numărul de macromolecule din fracţiunea i au o masă moleculară sub valoarea masei moleculare medii a fracţiunii respective şi 1/2 din ele au o masă moleculară peste valoarea medie. Rezultă că $\sum \omega_i$ reprezintă fracţia ponderală a tuturor macromoleculelor care au masa moleculară mai mică decât masa moleculară medie a fracţiunii i .

5) Masele moleculare medii vâscozimetrice $(\overline{M_i})$ ale fracţiunilor. Pentru a nu încărca în mod inutil tabelul se vor reduce valorile cu 10^3 şi se va renunţa la zecimale.

6) Creşterile masei moleculare de la o fracţiune la alta:

$$\Delta M_i = M_{i+1} - M_i \tag{2.3-6}$$

Evident că ΔM_8 nu se poate calcula, deoarece M_9 nu există.

7) Masele moleculare limită dintre două fracţiuni vecine. Se admite că limita dintre două fracţiuni vecine se află la jumătatea intervalului dintre valorile maselor moleculare

Scanned with OKEN Scanner

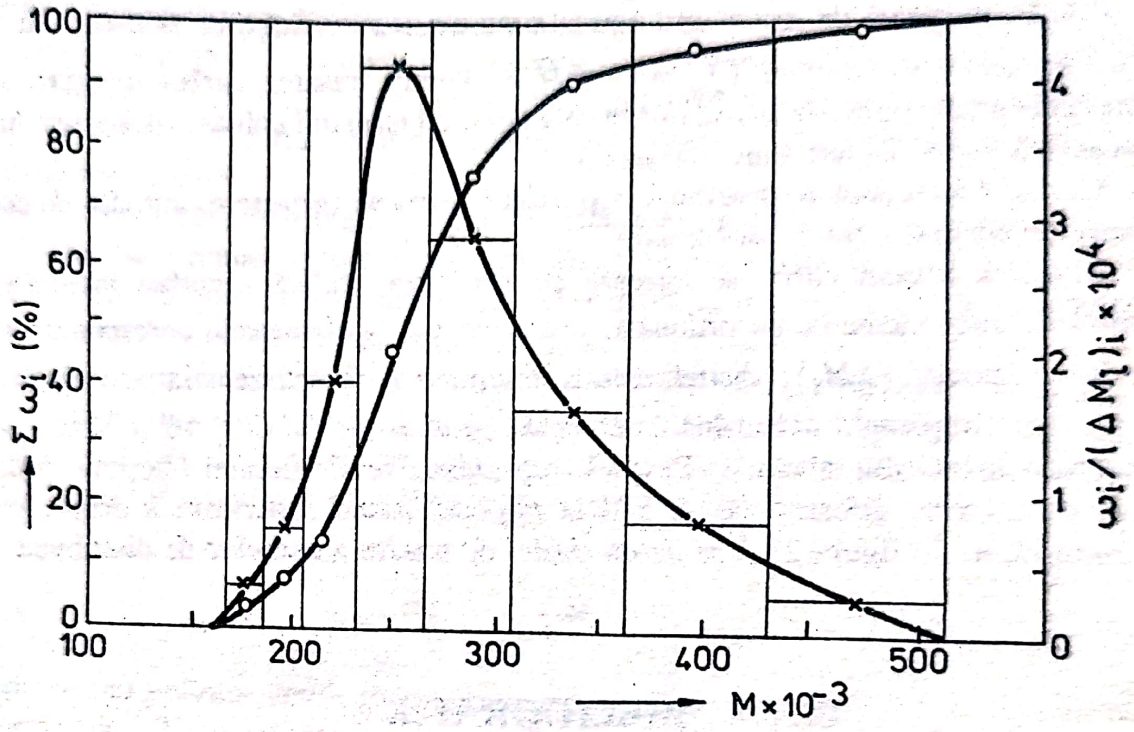


Fig.2.3-2. *Trasarea curbelor de distribuţie integrală (1) şi diferenţială (2) a maselor moleculare pentru un polimer separat în opt fracţiuni.*

medii ale celor două fracţiuni:

$$(M_1)_i = M_i + \frac{\Delta M_i}{2} \qquad (2.3\text{-}7)$$

Întrucât prima şi ultima fracţiune ($i=1$ şi $i=8$) nu au vecini spre stânga şi respectiv spre dreapta, se admite că ele sunt simetrice, adică limita dinspre partea fără vecin se află la aceeaşi distanţă faţă de valoarea medie a masei moleculare a fracţiunii (M_i) ca şi limita dinspre partea cu vecin:

$$(M_i)_0 = M_1 - \frac{\Delta M_1}{2} \text{ şi} \qquad (2.3\text{-}8)$$

$$(M_1)_8 = M_8 + \frac{\Delta M_7}{2} \qquad (2.3\text{-}9)$$

8) Diferenţa dintre masele moleculare limită:

$$(\Delta M_1)_i = (M_1)_i - (M_1)_{i-1} \qquad (2.3\text{-}10)$$

Aceşti termeni reprezintă lărgimea fiecărei fracţiuni. Cu cât ΔM_1 este mai mare, cu atât fracţiunea respectivă este mai neomogenă.

Trasarea curbelor de distribuţie

Curba integrală de distribuţie reprezintă creşterea cantităţii de polimer (în %) cu creşterea masei moleculare $\left(\sum \omega_i = f(\overline{M_i})\right)$. Pentru trasarea curbei integrale se vor reprezenta grafic punctele având ordonatele egale cu termenii coloanei 4 din tabelul 23-1 şi abscisele egale cu termenii coloanei 5.

Curba diferenţială de distribuţie reprezintă viteza de creştere a cantităţii de polimer funcţie de creşterea masei moleculare.

Trasarea acestei curbe se bazează pe derivarea grafică a curbei integrale prin raportarea unor elemente de ordonată, respectiv ω_i, la elementele corespunzătoare de abscisă, respectiv $(\Delta M_1)_i$. Astfel, fiecare fracţiune va fi reprezentată pe diagramă sub forma unui dreptunghi având înălţimea egală cu termenii coloanei 10 şi baza egală cu termenii coloanei din tabelul 1. Punctele reprezentative ale fiecărei fracţiuni, prin care se va trasa curba diferenţială, se află la mijlocul laturii superioare a dreptunghiului corespunzător. În figura 23.2 se dă un model de trasare a curbelor de distribuţie.

BIBLIOGRAFIE

1. Champétier, G., MONNERIE, L., - *Introduction à la chimie macromoléulaire* - Paris, 1969, pp.13, 148.
2. BILLMEYER, F., W., JR., - *Textbook of Polymer Science* - Toppan Co. Ltd., Tokyo, 1972, pp.39, 47, 53.
3. TAGER, A., A., - *Fiziko-himia polimerov* - Moscova, 1968, pp.325, 333.
4. MUREŞAN, I., *Chimia macromoleculelor* - Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1967, pp.257.
5. SIMIONESCU, CR., UGLEA, C., - *Fracţiondrea compuşilor macromoleculari* - Bucureşti, Editura Academiei RSR., 1969.
6. FUCHS, O., - *Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges.physik* - Chem., 60 (3), 229 (1956).
7. BUTACIU, F., *Revista de chimie* - 14 (11-12), 643 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

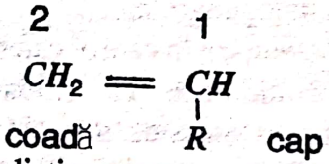
2.4. Stabilirea izomeriei secvenţiale a poli(alcoolului vinilic)

Aspecte teoretice

Moleculele oricărei substanţe prezintă o anumită structură chimică căreia îi corespunde o anumită distribuţie în spaţiu a atomilor legaţi chimic. Noţiunea de configuraţie moleculară se foloseşte numai la descrierea acelor distribuţii de atomi în spaţiu care nu pot fi modificate decât prin scindarea şi refacerea ulterioară a unei legături chimice. Distribuţiile de atomi care pot fi modificate prin simpla rotire a atomilor sau grupelor de atomi în jurul legături simple sunt descrise cu ajutorul noţiunii de conformaţie moleculară.

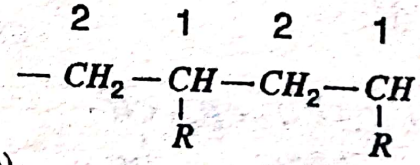
Nerespectarea unei distribuţii ordonate a unităţilor structurale sau a substituienţilor în lanţul macromolecular atrage după sine posibilitatea obţinerii unor izomeri de configuraţie. Există mai multe tipuri de izomerie de configuraţie: izomerie structurală (de catenă), secvenţială, geometică şi de tacticitate.

Izomeria secvenţială este o consecinţă a posibilităţilor diferite de legare a unităţilor structurale asimetrice în lungul lanţului macromolecular. De exemplu, în cazul monomerilor vinilici, dacă notăm cu cifra 1 atomul de carbon care poartă substituentul (carbonul „cap") şi cu cifra 2 atomul de carbon nesubstituit (carbonul „coadă"):

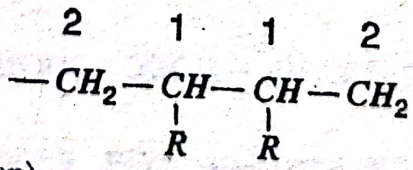


atunci, pentru un polimer vinilic distingem patru tipuri de secvenţe:

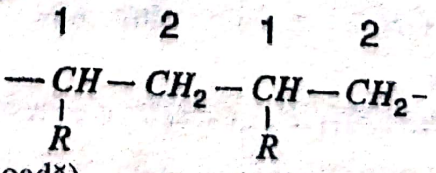
a) secvenţă 1-2 (cap-coadă)



b) secvenţă 1-1 (cap-cap)



c) secvenţă 2-1 (coadă-cap)



d) secvenţă 2-2 (coadă-coadă)

$$\overset{1}{-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-}\ \overset{2}{CH_2}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{\underset{\underset{R}{|}}{CH}}-$$

În general la polimerizarea monomerilor vinilici secvenţarea, unităţilor structurale este de tip cap-coadă, dar frecvent apar, într-un număr mai mare sau mai mic şi alte tipuri de secvenţe.

Legăturile cap-cap sunt nedorite deoarece datorită învecinării substituienţilor R, care adeseori sunt grupe voluminoase sau puternic polare, legăturile cap-cap sunt tensionate şi se scindează mai uşor sub acţiunea unor solicitări mecanice sau a unor agenţi de destrucţie (reactivi chimici, lumină, radiaţii, căldură etc.). În plus, secvenţarea dezordonată perturbă regularitatea structurală a lanţului macromolecular ceea ce are drept consecinţă diminuarea intensităţii interacţiunilor intermoleculare şi deci o scădere a rezistenţei mecanice a polimerului.

Pentru analiza structurii secvenţiale a polimerilor se aplică atât metode fizice cât şi metode chimice. Metodele chimice se împart în metode degradative (cu degradarea catenei de bază) şi metode fără degradarea catenei de bază.

După tipul reacţiei folosite în analiză, metodele chimice de analiză pot fi oxidative, pirolitice, hidrolitice, bazate pe halogenare etc.

Determinarea modului de secvenţare în cadrul catenelor de poli(alcool vinlic) (PAV) se poate realiza prin metoda oxidativă. La oxidarea energică cu acid azotic a poli(alcoolului vinilic) se obţine un amestec de acid oxalic şi mici cantităţi de acid succinic. Întrucât acidul oxalic se formează prin oxidarea energică a unităţilor structurale secvenţiale cap-coadă (a), iar acidul succinic prin oxidarea energică a unităţilor structurale secvenţate cap-cap (b):

a) $$-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-$$

$$\xrightarrow{HNO_3} HOOC-COOH + HOOC-COOH + HOOC-COOH + HOOC-COOH$$

b) $$-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-$$

$$\xrightarrow{HNO_3} HOOC(CH_2)_2COOH + HOOC(CH_2)_2COOH + HOOC(CH_2)_2COOH$$

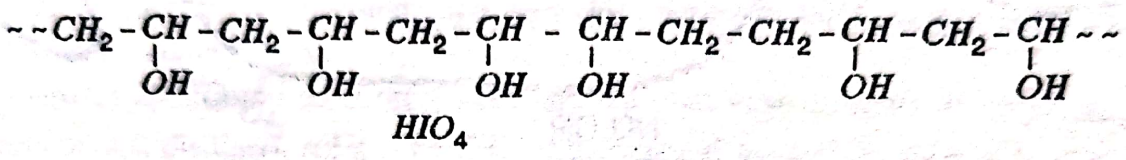
rezultă că poli(alcoolul vinilic) prezintă o secvenţare predominant de tip cap-coadă, dar şi cu un conţinut mic de unităţi structurale secvenţate cap-cap.

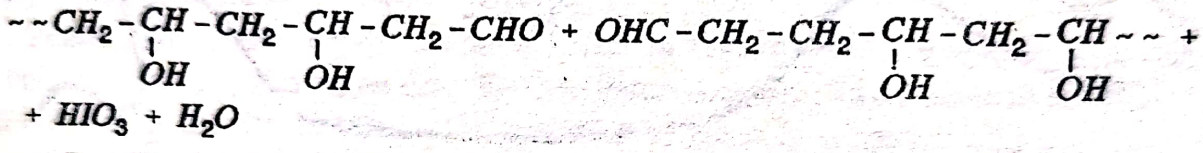
Cunoaşterea exactă a procentului de legături cap-cap din PAV prezintă o importanţă

practică deosebită, întrucât prezenţa secvenţelor cap-cap afectează stabilitatea termooxidativă şi rezistenţa mecanică a produsului.

Dozarea secvenţelor cap-cap se poate face cu ajutorul acidului periodic, care este agent de oxidare specific grupelor glicolice (care conţin două grupe $-OH$ la doi atomi de carbon învecinaţi). Sub acţiunea acidului periodic grupele glicolice se oxidează la grupe aldehidice, iar catena de bază se scindează prin desfacerea legăturii $C-C$ cap-cap. Grupele alcoolice izolate (deci din secvenţele cap-coadă) nu sunt oxidate de acidul periodic.

Reacţia cu acidul periodic se poate scrie astfel:





Rezultă că o macromoleculă dintr-o probă de *PAV* cu gradul mediu numeric de polimerizare $\overline{GP_1}$, având un număr n de grupe glicolice pe lanţ, se va scinda în n poziţii rezultând un număr $n+1$ de macromolecule mai scurte (fig.2.3-1). Întrucât celor $n+1$ macromolecule mai scurte, formate după scindare, le revine în total un număr de unităţi structurale egal cu $\overline{GP_1}$, gradul mediu de polimerizare al poli(alcoolului vinilic) degradat cu HIO_4 va fi dat de relaţia:

$$\overline{GP_2} = \frac{\overline{GP_1}}{n+1} \qquad (2.3.-1)$$

de unde rezultă:

$$n = \frac{\overline{GP_1}}{\overline{GP_2}} - 1 \qquad (2.3\text{-}2)$$

Dacă n reprezintă numărul de grupe glicolice care revin la $\overline{GP_1}$ unităţi structurale, atunci se poate calcula numărul N de grupe α - glicolice care revin la o sută de unităţi structurale:

$$N = \frac{n}{\overline{GP_1}} 100 \qquad (2.3\text{-}3)$$

Introducând expresia (2.3-2) în relaţia (2.3-3) obţinem:

Scanned with OKEN Scanner

$$N = \left(\frac{1}{\overline{GP}_2} - \frac{1}{\overline{GP}_1} \right) 100 \qquad (2.3\text{-}4)$$

Această relaţie permite calculul procentului de secvenţe cap-cap (secvenţe glicolice) din *PAV* dacă se cunosc gradele de polimerizare ale *PAV* înainte şi după reacţia cu acidul periodic.

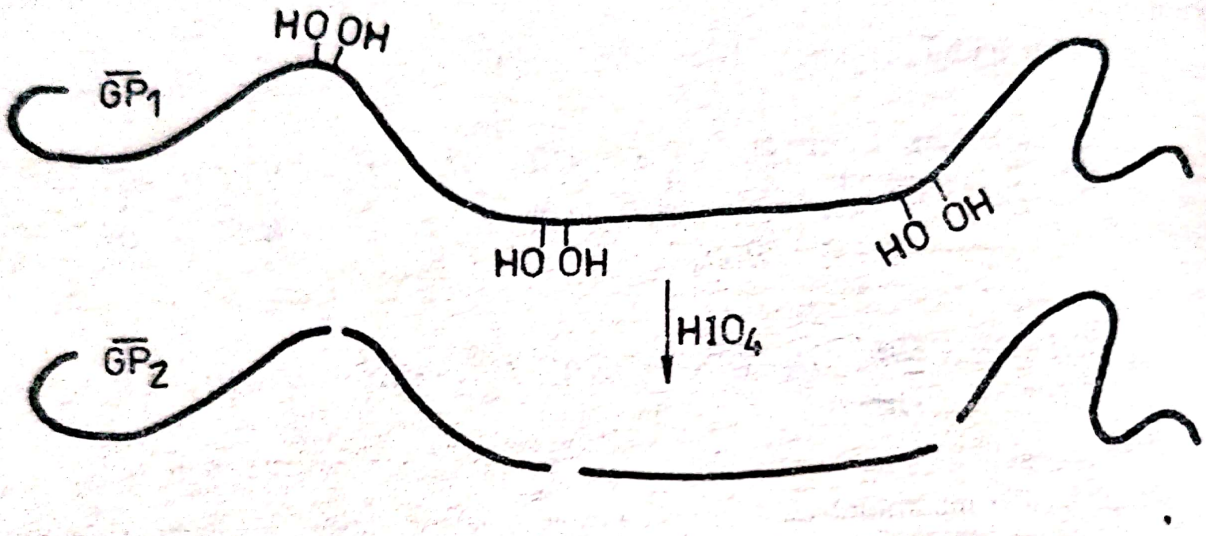


Fig.2.3-1. *Reprezentarea schematică a scindării catenei de PAV la grupele glicolice.*

Scopul lucrării

Cunoscându-se că în poli(alcoolul vinilic) unităţile structurale se secvenţează în cea mai mare parte cap la coadă, în laborator se va urmări să se determine procentul de secvenţări cap-cap, acesta constituind un indice de calitate deosebit de important urmărit la fabricarea polimerului.

În acest scop se vor determina pe cale vâscozimetrică masele moleculare ale poli(alcoolului vinilic) înainte şi după reacţia cu acidul periodic şi se va calcula procentul de grupe glicolice (secvenţe cap-cap) aplicând relaţia (2.3-4).

Materiale şi aparatură necesare

Aparatură
- vâscozimetrul Ostwald
- baie de apă termostatată
- cronometru
- pipete gradate
- flacoane cotate.

Materiale
- poli(alcool vinilic)
- acid periodic

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru

Se prepară inițial o soluție apoasă de *PAV* 2 g/dl și o soluție apoasă de HIO_4 aproximativ 0,1 M.

Pentru obținerea soluției de HIO_4 se cântăresc cca.0,23 g HIO_4 și se dizolvă în 30 cm^3 apă distilată.

Pentru prepararea soluției de *PAV* se cântărește într-un flacon cotat de 50 cm^3, la balanța analitică, exact 1,000 g *PAV*, se adaugă cca. 40 cm^3 apă distilată și se încălzește pe baie de apă, agitându-se din când în când, până la solvirea completă a polimerului. Se răcește apoi flaconul cotat, se termostatează la 20°*C* și se completează cu apă distilată până la marcă.

Se măsoară apoi timpii de curgere prin capilara unui vâscozimetru de tip Ostwald ai solventului (apă distilată), soluției de *PAV* nedegradat și soluției de *PAV* degradat cu HIO_4, notându-se cu t_0 și respectiv t_1 și t_2.

Pentru măsurătorile de vâscozitate se alege un vâscozimetru Ostwald al cărui timp de curgere pentru apă să fie de cca. 50-70 s. Pentru curățire, vâscozimetrul se spală cu apă distilată de 2-3 ori, se clătește cu acetonă și se usucă la suflătorul de aer.

Modul de lucru cu vâscozimetrul Ostwald este descris în lucrarea 2.2.2.

Măsurarea timpului de curgere a solventului se face pe un volum 2*V* cm^3 de apă distilată, măsurat cu pipeta.

Timpul de curgere a soluției de *PAV* nedegradat se măsoară pe o soluție de 1 g/dl de *PAV*. Se pipetează în vâscozimetru *V* cm^3 soluție de *PAV* 2 g/dl și *V* cm^3 apă distilată și se omogenizează amestecul prin barbotare de aer cu para de cauciuc. Barbotarea de aer trebuie făcută cu multă atenție deoarece soluția de *PAV* are o puternică tendință de spumare. Se obține o soluție cu volumul 24 cm^3 și cu concentrația de 1 g/dl.

În final se determină timpul de curgere t_2 al soluției de *PAV* degradat. În acest scop în vâscozimetru se pipetează *V* cm^3 soluție de *PAV* 2 g/dl și *V* cm^3 de soluție de acid periodic. Se omogenizează ca mai sus și se obține o soluție de *PAV* de concentrație 1 g/dl în mediu de acid periodic, căreia i se determină timpul de curgere prin capilară. Reacția de degradare oxidativă a poli(alcoolului vinilic) se produce la rece, direct în vâscozimetru. Dacă reacția de oxidare nu decurge instantaneu trebuie făcute măsurători din 3 în 3 minute, până când valorile timpilor de curgere rămân constante (până când reacția este terminată). Pentru medierea lui t_2 se iau în considerație 4-5 citiri ale timpului de curgere, efectuate după terminarea reacției oxidative.

Scanned with OKEN Scanner

Volumul V se alege astfel încât $2V$ să fie egal cu volumul util al vâscozimetrului.

Pentru determinarea fiecăruia din cei trei timpi de curgere (t_0, t_1 şi t_2) se fac minimum 4-5 citiri ale timpului de curgere şi se calculează valorile medii aritmetice.

Prelucrarea datelor experimentale

Datele experimentale constau în valorile timpilor de curgere prin capilara vâscozimetrului şi din valorile concentraţiilor soluţiilor de poli(alcool vinilic). Datele experimentale se prelucrează conform tabelului 2.3-1:

Date experimentale la determinarea procentului de legături α-glicolice

Tabelul 2.3-1.

Proba nr.	Conc. (g/cm³)	t (s)		η_{rel}	η_{sp}	$\ln\eta_{rel}$	$[\eta]$ (cm³/g)	M_v	M_n	GP
		valori indiv.	valoarea medie							

Indicele de vâscozitate limită se calculează cu formula:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c}(\eta_{sp} - \ln\eta_{rel})^{1/2} \qquad (2.3\text{-}5)$$

în care c este concentraţia soluţei de *PAV* în g/cm³, iar η_{sp} şi η_{rel} reprezintă vâscozitatea specifică şi respectiv vâscozitatea relativă (vezi lucrarea 2.2.2).

Masele moleculare medii vâscozimetrice se calculează cu relaţia Mark-Houwink:

$$[\eta] = K\overline{M}_v^a \qquad (2.3\text{-}6)$$

Constantele K şi a sunt tabelate în lucrarea 2.2.2. Masele moleculare medii numerice pot fi calculate cu relaţia aproximativă:

$$\overline{M}_v = 1{,}85\ \overline{M}_n \qquad (2.3\text{-}7)$$

Gradul mediu numeric de polimerizare este dat de relaţia:

$$\overline{GP}_n = \overline{M}_n/m \qquad (2.3\text{-}8)$$

unde m este masa moleculară a unităţii monomerice la poli (alcool vinilic) $m = 44$.

Procentul de grupe glicolice din poli(alcoolul vinilic) analizat rezultă din relaţia (4).

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. PINNER, S., H., - *A Practical Course in Polymer Chemistry* - Pergamon Press, London, 1961, cap.A 3.
2. GRASSIE, N., - *Chemistry of High Polymer Degradation Processes* - Butterworth Publ.Sci., London, 1956.
3. BRAUN, D., CHERDRON UND W.KERN, H., - *Praktikum der makromolekularen organischen Chemie* - Hüthig Verlag Heidelberg, 1971, p.32, 92.
4. LENZ, R., W., - *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers* - Interscience Publ., John Wiley, New York, 1968, p.699.
5. JENKINS, A., D., - *Polymer Science* - vol.I, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1972.

Scanned with OKEN Scanner

2.5. Determinarea cristalinităţii polimerilor filabili prin metoda densimetrică

Aspecte teoretice

Conceptul de „grad de cristalinitate" sau mai simplu de cristalinitate a polimerilor apare din observaţia că majoritatea proprietăţilor acestora sunt intermediare între cele caracteristice unui material pur cristalin şi cele corespunzătoare polimerului total amorf. De exemplu, densităţile determinate experimental sunt de obicei mai mari decât cele estimate pentru polimerul amorf şi mai mici decât cele calculate din datele cristalografice pentru polimerul total cristalin. Similar, imaginea de difracţie a razelor conţine mai multe reflexii bine definite, nete, care se atribuie unei ordonări tridimensionale (deci unei structuri cristaline), dar totodată este prezent şi un halou difuz datorat componentei amorfe din proba de polimer. Această comportare dual rezultă din procesul de cristalizare imperfectă a polimerilor care determină apariţia unei largi varietăţi de entităţi morfologice, aflate într-o intimă asociere, ale căror natură, dimensiuni, număr şi distribuţie sunt determinate atât de natura chimică şi structura fizică ale polimerilor cât şi de cinetica procesului de cristalizare.

În concluzie, majoritatea produşilor macromoleculari au o structură bifazică, fiind constituiţi din domenii amorfe şi domenii cristaline strâns întrepătrunse. Pe când însă existenţa unor materiale macromoleculare cu structură 100% amorfă (grad de cristalinitate zero) este pe deplin posibilă, obţinerea unor produşi polimerici cu structură 100% cristalină (grad de cristalinitate 1) pare imposibilă în lumina concepţiilor teoretice şi datelor experimentale actuale. În principiu, nu toţi polimerii pot cristaliza. Dintre cei mai cunoscuţi polimeri cristalizabili fac parte polietilena, polistirenul, poliamidele (de exemplu poli-(ε-caprolactama), nylonul-6.6 ş.a. şi poliesterii (de exemplu poli(etilen-tereftalatul)).

Se defineşte gradul de cristalinitate ca fiind fracţia masică (sau volumică) a fazei cristaline în proba studiată (relaţiile 2). Evident, se pot determina numai „cristalinităţi experimentale" proprii metodelor experimentale folosite (difracţia razelor X, spectroscopia în infraroşu, rezonanţa magnetică nucleară, densimetria, calorimetria, etc.).

La determinarea gradului de cristalinitate se admit următoarele postulate:

- regiunile amorfe şi cristaline pot fi tratate ca faze distincte;
- proprietăţile fiecărei faze sunt presupuse a fi independente de prezenţa şi cantitatea celeilalte faze.

Într-o relaţie matematică generală, gradul de cristalinitate se defineşte astfel:

$$\chi = \frac{P_x - P_{am}}{P_{cr} - P_{am}} \qquad (2.5\text{-}1)$$

în care P reprezintă o proprietate intensivă a polimerului studiat (volum specific, căldură

Scanned with OKEN Scanner

specifică, entalpie specfifică, de topire etc.), iar indicii *am*, *cr* şi *x* desemnează stările standard amorfă şi cristalină şi respectiv, starea amorfo-cristalină a probei studiate.

În cazul în care mărimea intensivă luată în consideraţie este densitatea, relaţia (2.5-1) se particularizează pornind de la definiţiile gradului de cristalinitate masic şi gradului de cristalinitate volumic:

$$\chi_m = \frac{m_{cr}}{m_x};\ \chi_V = \frac{V_{cr}}{V_x} \qquad (2.5\text{-}2)$$

unde m şi V reprezintă masa, respectiv volumul.

Aplicând principiul aditivităţii proprietăţilor extensive în cazul polimerilor bifazici, volumul (respectiv masa probei bifazice) poate fi exprimat sub forma sumei volumelor (respectiv maselor) fazelor amorfă şi cristalină din probă:

$$V_x = V_{am} + V_{cr} \qquad (2.5\text{-}3)$$

$$m_x = m_{am} + m_{cr} \qquad (2.5\text{-}4)$$

Întrucât $m = d \cdot V$, unde d este densitatea, relaţia (2.5-4) devine:

$$d_x \cdot V_x = d_{am} \cdot V_{am} + d_{cr} \cdot V_{cr} \qquad (2.5\text{-}5)$$

Împărţind toţi termenii ecuaţiei (2.5-5) prin V_x obţinem:

$$d_x = d_{am}\frac{V_{am}}{V_x} + d_{cr}\frac{V_{cr}}{V_x} \qquad (2.5\text{-}6)$$

Din relaţia (2.5-3) rezultă că $V_{am} = V_x - V_{cr}$, deci:

$$d_x = d_{am}\left(1 - \frac{V_{cr}}{V_x}\right) + d_{cr}\frac{V_{cr}}{V_x} \qquad (2.5\text{-}7)$$

cum însă, conform relaţiei (2.5-2), $\frac{V_{cr}}{V_x}$ reprezintă cristalinitatea volumică, se poate scrie:

$$d_x = d_{am}(1 - \chi_v) + d_{cr}\chi_V \qquad (2.5\text{-}8)$$

sau:

$$d_x - d_{am} = \chi_V(d_{cr} - d_{am}) \qquad (2.5\text{-}9)$$

de unde ajungem la relaţia:

$$\chi_V = \frac{d_x - d_{am}}{d_{cr} - d_{am}} \qquad (2.5\text{-}10)$$

care permite calculul gradului de cristalinitate volumic din mărimi densimetrice.

Relaţia de calcul al gradului de cristalinitate masic din mărimi densimetrice se poate stabili uşor pornind de la relaţia de definiţie (2.5-2):

Scanned with OKEN Scanner

$$\chi_m = \frac{m_{cr}}{m_x} = \frac{d_{cr} \cdot V_{cr}}{d_x \cdot V_x} = \frac{d_{cr}}{d_x} \chi_V \qquad (2.5\text{-}11)$$

sau:

$$\chi_m = \frac{d_{cr}}{d_x} \cdot \frac{d_x - d_{am}}{d_{cr} - d_{am}} \qquad (2.5\text{-}12)$$

Scopul lucrării

Lucrarea urmăreşte determinarea gradului de cristalinitate volumic şi masic a unor polimeri filabili (în speţă fibre poliesterice pe bază de poli(etilentereftalat), prin măsurători de densitate, în baza relaţiilor (2.5-10) şi (2.5-11). Aceasta presupune cunoaşterea densităţilor regiunilor amorfe (d_{am}) şi celor cristaline (d_{cr}) şi determinarea experimentală a densităţii probei de analizat, cu structură amorfo-cristalină (d_x).

Densitatea fazei cristaline (d_{cr}) se identifică cu densitatea unui polimer ideal cristalin, (100% cristalin) şi se determină teoretic din volumul şi masa celulei elementare, stabilite prin metoda roentgenografică. Valorile denistăţilor fazei cristaline pentru diverşi polimeri sunt tabelate în literatura de specialitate.

Densitatea fazei amorfe (d_{am}) se identifică cu densitatea unei probe total amorfe şi se determină experimental pe probe amorfe obţinute prin răcirea rapidă a topiturilor de polimeri. Valorile acestor densităţi pentru o serie de polimeri sunt de asemenea tabelate în literatura de specialitate.

Pentru determinarea experimentală a densităţii probei de analizat (d_x) se pot aplica mai multe metode, dintre care o utilizare mai largă o au metoda volumetrică, metoda flotaţiei şi metoda coloanei cu gradient de densitate.

Principiul metodei flotaţiei constă în obţinerea unui lichid (de regulă prin amestecarea a două lichide diferite, miscibile, dintre care unul cu densitate mai mică şi celălalt cu densitate mai mare decât densitatea prezumtivă a probei de analizat) a cărui densitate să fie identică cu denistatea probei analizate şi în determinarea picnometrică a densităţii acestui lichid.

Principiul metodei coloanei cu gradient de densitate este următorul: proba se plasează într-o coloană de lichid în care, printr-o tehnică specială de amestecare a două lichide miscibile, s-a obţinut un gradient vertical de densitate (o variaţie continuă a densităţii pe verticală); proba se va stabiliza în coloană în stratul de lichid a cărui densitate este identică, cu densitatea probei însăşi. Calibrarea coloanei se realizează cu ajutorul unei truse de bile de sticlă cu densităţi diferite, trasându-se curba înălţime-denistate (fig.2.5-1). Pentru majoritatea fibrelor se pot folosi drept lichide de preparare a coloanei toluenul $(d = 0{,}866\ g/cm^3)$ şi tetraclorura de carbon $(d = 1{,}594\ g/cm^3)$.

Atât în cazul metodei flotaţiei cât şi în cazul metodei coloanei cu gradient de

Scanned with OKEN Scanner

densitate se vor alege două lichide miscibile care să nu producă efecte de umflare sau dizolvare a polimerului studiat. Lichidul cu densitatea mai mică este numit convenţional lichid uşor, iar lichidul cu densitate mai mare este numit lichid greu.

Proba de cercetat trebuie uscată şi dezaerată în prealabil prin ţinerea ei timp de 24 de ore la 60°C într-o etuvă de vid. Păstrarea probei se face într-un tubuleţ de sticlă uscat şi vidat.

În laborator se va aplica metoda flotaţiei în scopul determinării gradului de cristalinitate pentru probe de fibră poliesterică etirată şi neetirată.

Se va face o comparaţie a valorilor cristalinităţilor celor două probe şi se va explica rezultatul obţinut pe baza influenţei procesului de etirare asupra structurii supramoleculare a polimerului.

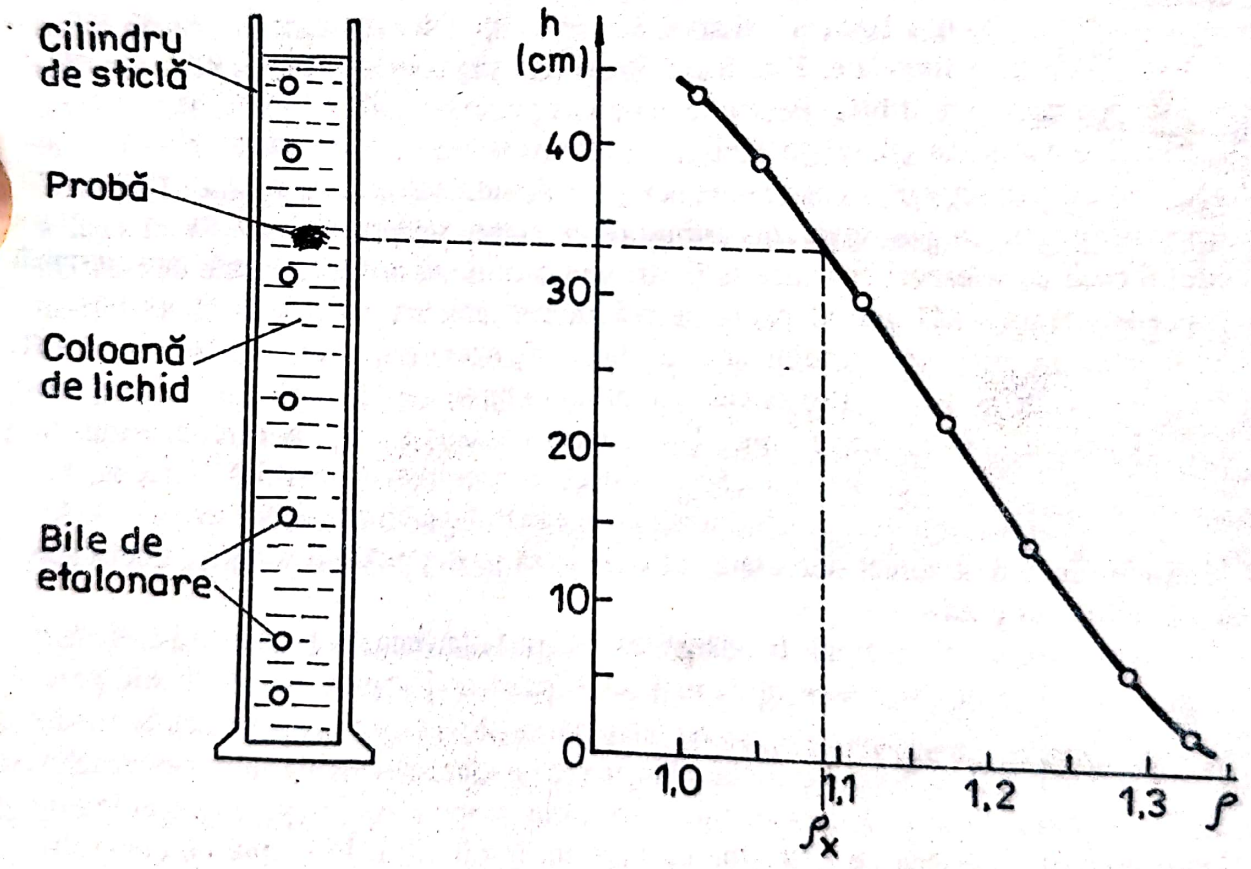


Fig.2.5-1. *Coloană cu gradient de densitate şi graficul de etalonare a sa.*

Scanned with OKEN Scanner

Aparatură şi materiale necesare

Aparatură

- probe de fibre poliesterice etirate şi neetirate,legate în fascicule
- cilindru gradat de 50 cm^3
- pipetă sau biuretă
- picnometru
- baghetă de sticlă
- pensetă

Materiale

- soluţii de *KI*

Modul de lucru

Se foloseşte ca lichid uşor o soluţie apoasă de *KI* cu densitatea 1,206 g/cm^3 (24%), iar ca lichid greu o soluţie apoasă de *KI* cu densitatea 1,396 (40%).

Circa 15-17 cm^3 de lichid uşor se introduc într-un vas cilindric (se poate utiliza un cilindru gradat de 50 sau 100 cm^3) şi apoi, în acest lichid se introduce proba sub forma unui fascicul de fibre înnodate. Este foarte important să nu existe bule de aer aderent la fibre sau incluse între fibre. Pentru evitarea acestui neajuns se pot aplica diverse procedee. Unul din ele constă în sigilarea probei într-un tubuşor vidat; în momentul folosirii probei, tubuşorul vidat se imersează în lichidul uşor şi se sparge. Procedeul prezintă neajunsul că, la spargerea tubuşorului vidat, se produce o efervescenţă a lichidului ceea ce adeseori conduce la încărcarea probei cu nedoritele bule de aer. Un alt procedeu recomandă introducerea probei în apă călduţă, apoi vidarea ei într-un exicator până la atingerea vidului necesar fierberii apei, după care se lasă aerul să pătrundă brusc în exicator., Procedeul este relativ complicat, deoarece trebuie repetat de 3-4 ori pentru a da rezultate bune. Un procedeu relativ simplu şi care dă rezultate bune dacă este aplicat cu meticulozitate, constă în presarea sistematică şi repetată a probei, care se află introdusă în lichidul uşor, cu capătul cauciucat al baghetei de sticlă.

Dacă proba a fost corect dezaerată, ea trebuie să se depună sub soluţia cu densitate mică din cilindrul gradat.

În continuare se procedează la adăugarea treptată, la început în cantităţi mai mari (2-3 cm^3) apoi în cantităţi din ce în ce mai mici (până la 1-2 picături), de lichid greu. În timpul adăugării lichidului greu se recomandă ca proba să fie menţinută la fundul cilindrului cu ajutorul baghetei de sticlă, pentru a evita antrenarea ei la suprafaţă de către curenţii de lichid care se formează în cursul operaţiei respective. După fiecare adăugare de lichid greu se amestecă cu precauţie cu bagheta în cilindru, în scopul omogenizării amestecului de lichide; trebuie folosită bagheta pentru a evita orice contact al probei cu aerul. Dacă totuşi proba a fost purtată de curenţi la suprafaţă, ea trebuie din nou supusă operaţiei de presare cu capătul cauciucat al baghetei de sticlă.După ce soluţia de *KI* a fost bine omogenizată se aşteaptă câteva minute pentru dispariţia curenţilor de lichid şi

Scanned with OKEN Scanner

apoi, cu ajutorul baghetei, proba se aduce la mijlocul stratului de lichid şi se observă viteza cu care ea se deplasează spre fundul cilindrului. (Atenţie, cilindrul nu trebuie ţinut cu mâna în zona în care este umplut cu lichid, pentru a nu se încălzi lichidul!). Dacă proba se deplasează în jos relativ lent, atunci adăugarea de lichid greu trebuie efectuată cu prudenţă, în cantităţi mai mici.

Operaţiile de mai sus se repetă până când proba este adusă în stare de flotaţie, în sensul că ea rămâne în echilibru, indiferent de poziţia în care este plasată (exceptând fundul cilindrului şi suprafaţa lichidului, care reprezintă situaţii ambigue), adică nu are nici tendinţa de a coborâ, nici tendinţa de a urca la suprafaţă. În această situaţie proba se supune unei noi operaţii de presare, pentru a elimina riscul falsificării rezultatului prin prezenţa aerului în probă şi, dacă şi după această operaţie proba se menţine în flotaţie, înseamnă că am obţinut un lichid a cărui densitate coincide cu densitatea probei.

Pentru a afla densitatea probei vom proceda la determinarea densităţii lichidului de flotaţie.

Densitatea lichidului de flotaţie se determină printr-una din următoarele metode: metoda balanţei Mohr, aplicabilă până la densităţi ce depăşesc numai cu puţin valoarea 3; metoda aerometrică; metoda picnometrică.

În laborator se va aplica metoda picnometrică. Picnometrele sunt mici balonaşe din sticlă, închise cu un dop rodat străbătut de un capilar. La unele picnometre dopul este străbătut de un termometru, iar canalul capilar este practicat de-a lungul unui gât lateral astupat cu un căpăcel rodat. Acestea din urmă se utilizează, în special, pentru determinarea densităţii unor fluide volatile (vezi fig.2.5-2).

Se cântăreşte picnometrul gol, perfect curat şi uscat (A) şi umplut cu apă distilată (B) la temperatura t. Cântăririle se efectuează la balanţa analitică. Umplerea picnometrului trebuie astfel efectuată încât, prin aplicarea dopului, o parte din apă să iasă prin capilar. Se usucă apoi picnometrul la exterior prin tamponare cu hârtie de filtru sau cu cârpă curată. Picnometrul nu trebuie să conţină bule de aer. După ce picnometrul este cântărit cu apă distilată, se goleşte, se clăteşte bine cu acetonă şi se usucă. Se cântăreşte apoi plin cu lichidul de flotaţie (C).

Prelucrarea datelor experimentale

Pornind de la rezultatele celor trei cântăriri, A, B şi C, se poate calcula greutatea specifică a lichidului de flotaţie. Greutatea specifică este o mărime adimensională, care arată de câte ori este mai greu (în vacuum) un corp decât un volum echivalent de apă la $4°C$. Deci se poate scrie:

$$s = \frac{G}{W_4} \qquad (2.5\text{-}13)$$

unde s este greutatea specifică. G - greutatea lichidului de flotaţie şi W_4 - greutatea aceluiaşi volum de apă distilată la $4°C$.

Scanned with OKEN Scanner

apoi, cu ajutorul baghetei, proba se aduce la mijlocul stratului de lichid şi se observă viteza cu care ea se deplasează spre fundul cilindrului. (Atenţie, cilindrul nu trebuie ţinut cu mâna în zona în care este umplut cu lichid, pentru a nu se încălzi lichidul!). Dacă proba se deplasează în jos relativ lent, atunci adăugarea de lichid greu trebuie efectuată cu prudenţă, în cantităţi mai mici.

Operaţiile de mai sus se repetă până când proba este adusă în stare de flotaţie, în sensul că ea rămâne în echilibru, indiferent de poziţia în care este plasată (exceptând fundul cilindrului şi suprafaţa lichidului, care reprezintă situaţii ambigue), adică nu are nici tendinţa de a coborâ, nici tendinţa de a urca la suprafaţă. În această situaţie proba se supune unei noi operaţii de presare, pentru a elimina riscul falsificării rezultatului prin prezenţa aerului în probă şi, dacă şi după această operaţie proba se menţine în flotaţie, înseamnă că am obţinut un lichid a cărui densitate coincide cu densitatea probei.

Pentru a afla densitatea probei vom proceda la determinarea densităţii lichidului de flotaţie.

Densitatea lichidului de flotaţie se determină printr-una din următoarele metode: metoda balanţei Mohr, aplicabilă până la densităţi ce depăşesc numai cu puţin valoarea 3; metoda aerometrică; metoda picnometrică.

În laborator se va aplica metoda picnometrică. Picnometrele sunt mici balonaşe din sticlă, închise cu un dop rodat străbătut de un capilar. La unele picnometre dopul este străbătut de un termometru, iar canalul capilar este practicat de-a lungul unui gât lateral astupat cu un căpăcel rodat. Acestea din urmă se utilizează, în special, pentru determinarea densităţii unor fluide volatile (vezi fig.2.5-2).

Se cântăreşte picnometrul gol, perfect curat şi uscat (A) şi umplut cu apă distilată (B) la temperatura t. Cântăririle se efectuează la balanţa analitică. Umplerea picnometrului trebuie astfel efectuată încât, prin aplicarea dopului, o parte din apă să iasă prin capilar. Se usucă apoi picnometrul la exterior prin tamponare cu hârtie de filtru sau cu cârpă curată. Picnometrul nu trebuie să conţină bule de aer. După ce picnometrul este cântărit cu apă distilată, se goleşte, se clăteşte bine cu acetonă şi se usucă. Se cântăreşte apoi plin cu lichidul de flotaţie (C).

Prelucrarea datelor experimentale

Pornind de la rezultatele celor trei cântăriri, A, B şi C, se poate calcula greutatea specifică a lichidului de flotaţie. Greutatea specifică este o mărime adimensională, care arată de câte ori este mai greu (în vacuum) un corp decât un volum echivalent de apă la $4°C$. Deci se poate scrie:

$$s = \frac{G}{W_4} \qquad (2.5\text{-}13)$$

unde s este greutatea specifică. G - greutatea lichidului de flotaţie şi W_4 - greutatea aceluiaşi volum de apă distilată la $4°C$.

Scanned with OKEN Scanner

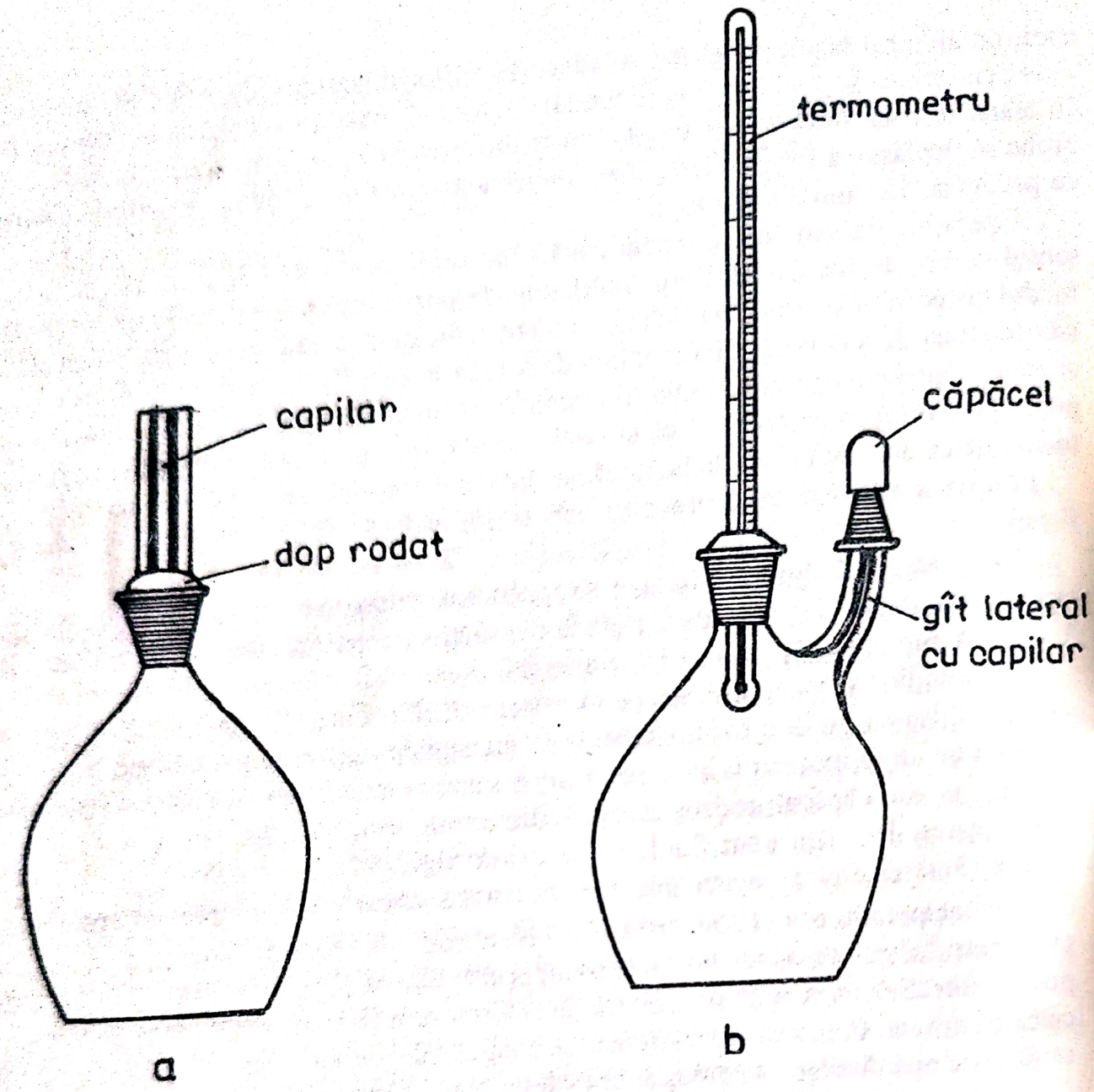


Fig.2.5-2. *Picnometru: a - fără termometru; b - cu termometru şi căpăcel.*

Densitatea este o mărime dimensională care indică greutatea unei unităţi de volum din corpul respectiv:

$$d = \frac{G}{V} \qquad (2.5\text{-}14)$$

unde V este volumul probei.

Din punct de vedere numeric, greutatea specifică şi densitatea, practic coincid.

Ţinând cont că la temperatura t, la care se fac cântăririle densitatea apei diferă faţă de unitate (pentru $t>4°C$ ea este subunitară), va trebui să luăm în consideraţie densitatea apei la temperatura t $\left(d_{aq}^{t}\right)$:

Scanned with OKEN Scanner

$$d_x = s = \frac{G}{W_4} = \frac{G}{W} d_{aq}^t = \frac{C-A}{B-A} d_{aq}^t \qquad (2.5\text{-}15)$$

unde W este greutatea la temperatura t a unui volum de apă egal cu volumul lichidului cântărit, iar A, B şi C au semnificaţiile anterior specificate.

Valorile densităţilor apei la diferite temperaturi sunt date în tabelul 2.5-1.

Valorile densităţii apei pure, fără aer, la presiunea de 1 atm şi diferite temperaturi

Tabelul 2.5-1

t (°C)	d(g/cm³)	t(°)	d(g/cm³)	t(°C)	d(g/cm³)
12	0,99953	18	0,99862	24	0,99733
14	0,99927	20	0,99823	26	0,99681
16	0,99897	22	0,99780	28	0,99626

Aplicând relaţiile (2.5-10) şi (2.5-11) se calculează apoi gradul de cristalinitate volumic şi respectiv masic.

În cazul fibrelor poliesterice de tip TEROM $d_{cr} = 1,445$, iar $d_{am} = 1,230$. Înainte de utilizare, fibrele trebuie bine spălate cu cloroform şi acetonă pentru eliminarea substanţelor auxiliare depuse în cursul operaţiei de avivare.

BIBLIOGRAFIE

1. ROZMARIN, GH., TWARDOCHLIEB, EM., - *Fibre poliesterice. Chimie şi tehnologie* - Editura Tehnică, Bucureşti, 1975.
2. BRANDRUP, I., IMERGUT, F., H., - *Editors, Polymer Handbook* -Second Ed., John Wiley, New York 1975, p.V.72.
3. xxx - *Lexiconul tehnic român* - Editura Tehnică, Bucureşti, 1963, vol.12, p.334.
4. xxx - *Manualul inginerului chimist* - Editura Tehnică, Bucureşti, 1972, V.I, p.481.

Scanned with OKEN Scanner

2.6. Cinetica umflării limitate a polimerilor

Aspecte teoretice

Înainte de solvire, substanţele macromoleculare cu catene liniare şi flexibile suferă de obicei un proces de umflare datorat absorbţiei solventului cu moleculă mică, ceea ce determină o importantă creştere a masei şi volumului probei. Umflarea poate fi privită ca un prim stadiu al solvirii polimerilor. Spre deosebire de solvirea substanţelor cu moleculă mică, la punerea în contact a unui polimer cu un solvent are loc într-un prim stadiu un proces unilateral de amestecare, în care moleculele solventului pătrund în proba de polimer, pe când macromoleculele nu trec în masa de solvent. Cauza acestei amestecări unilaterale, adică a fenomenului de umflare, constă în aceea că viteza de difuzie a moleculelor mici de solvent este cu mai multe ordine de mărime superioară vitezei de difuzie a macromoleculelor polimerului.

Fiind un proces spontan, umflarea este însoţită de scăderea entalpiei libere a sistemului. Umflarea se deosebeşte de absorbţia lichidelor în corpuri poroase, care, nu determină modificări sensibile ale volumului corpului.

Cazurile în care fenomenul de umflare este urmat de solvirea polimerului sunt cazuri de umflare nelimitată. În unele situaţii însă, după atingerea unui anumit grad de umflare, procesul de umflare încetează, deoarece solventul nu este capabil să învingă legăturile dintre macromolecule. În asemenea cazuri umflarea este limitată.

Una din cauzele umflării limitate a polimerilor o constituie prezenţa de legături chimice transversale între catenele polimerului (prezenţa reticulărilor). Structura reticulată a polimerului împiedică îndepărtarea macromoleculelor una de alta, şi, implicit, trecerea lor în soluţie. Un exemplu de umflare limitată datorată prezentei reţelei tridimensionale în polimer este cel al cauciucului vulcanizat introdus în benzen.

O altă cauză a umflării limitate a polimerilor o constituie folosirea unor solvenţi neadecvaţi, în care caz interacţiunile polimer-solvent sunt mai slabe decât interacţiunile polimer-polimer. Această situaţie apare mai ales la polimerii cu grupări puternic polare în structură, deoarece prezenţa grupărilor puternic polare asigură realizarea unor interacţiuni relativ intense între catene. De altfel, se poate considera şi în acest caz că polimerul prezintă o reţea tridimensională, cu deosebirea că legăturile dintre catene nu sunt de natură chimică, ci de natură fizică (forţe intermoleculare). Acest al doilea caz de umflare limitată se poate ilustra prin umflarea poli(clorurii de vinil) în acetonă, umflarea celulozei în apă etc.

Fenomenul de umflare limitată prezintă o deosebită importanţă în cazul răşinilor schimbătoare de ioni, unde umflarea este necesară deoarece favorizează difuzia ionilor în interiorul granulelor de răşină şi influenţează în mod determinant condiţiile termodinamice ale schimbului ionic, iar solvirea trebuie împiedicată deoarece duce la distrugerea structurii poroase a răşinii şi la pierderea de material schimbător de ioni. De aceea, ca răşini schimbătoare de ioni se utilizează polimeri reticulaţi al căror grad de

Scanned with OKEN Scanner

reticulare este riguros controlat prin intermediul parametrilor procesului de sinteză a răşinii.

S-a stabilit că entalpia liberă a procesului de schimb ionic este direct proporţională cu presiunea de umflare a răşinii în soluţia electrolitului. Presiunea de umflare la răşinile schimbătoare de ioni atinge valori foarte mari. De exemplu, pentru răşinile poli(stiren-sulfonice) reticulate cu 12% divinilbenzen în cazul schimbului cationic.

$$Li^+ \rightleftharpoons K^+$$

această presiune ajunge până la 250 atm.

Umflarea are o deosebită importanţă şi în procesul de filare şi utilizare a fibrelor. La filarea din soluţie, înainte de coagulare, polimerul trece din starea de sol, în starea de gel. De modul de comportare a gelului depind în mare măsură proprietăţile mecanice ale fibrelor. Umflarea fibrelor în medii apoase, frecvent întâlnită în timpul exploatării fibrelor în atmosferă cu umiditate relativă mare sau în timpul spălării, influenţează de asemenea proprietăţile mecanice ale fibrelor.

Umflarea polimerilor într-un solvent se caracterizează prin gradul de umflare Q:

$$Q_m = \frac{m - m_0}{m_0} 100 = \frac{m_1}{m_0} 100 \ (\%) \qquad (2.6\text{-}1)$$

în care Q_m este gradul de umflare masic;

m_0 - masa probei înainte de umflare;

m - masa probei după umflarea;

m_1 - masa solventului absorbit de probă.

Gradul de umflare masic se defineşte deci ca fiind cantitatea de lichid, exprimată în grame, absorbită de 100 g de polimer.

Analog, se defineşte un grad de umflare volumic, Q_v, ca fiind volumul de lichid exprimat în ml, absorbit de o probă cu volumul de 100 ml.

$$Q_v = \frac{V - V_0}{V_0} 100 = \frac{V_1}{V_0} (\%) \qquad (2.6\text{-}1')$$

în care Q_v este gradul de umflare volumic;

V_0 - volumul probei înainte de umflare;

V - volumul probei după umflare;

V_1 - volumul solventului absorbit de probă.

Umflarea se mai poate caracteriza cu ajutorul cifrei de umflare, care se defineşte ca fiind egală cu raportul dintre volumul probei după umflare şi volumul probei înainte de umflare:

$$C_u = \frac{V}{V_0} = \frac{m_0/\rho_0 + m_1/\rho_1}{m_0/\rho_0} \qquad (2.6\text{-}2)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde m_0 şi ρ_0 sunt masa şi respectiv densitatea probei de polimer înainte de umflare, iar m_1 şi ρ_1 sunt masa şi respectiv densitatea solventului absorbit de probă.

Determinând gradul de umflare a probei la diferite intervale de timp se pot construi curbele care caracterizează cinetica umflării unui polimer, (fig.2.6-1).

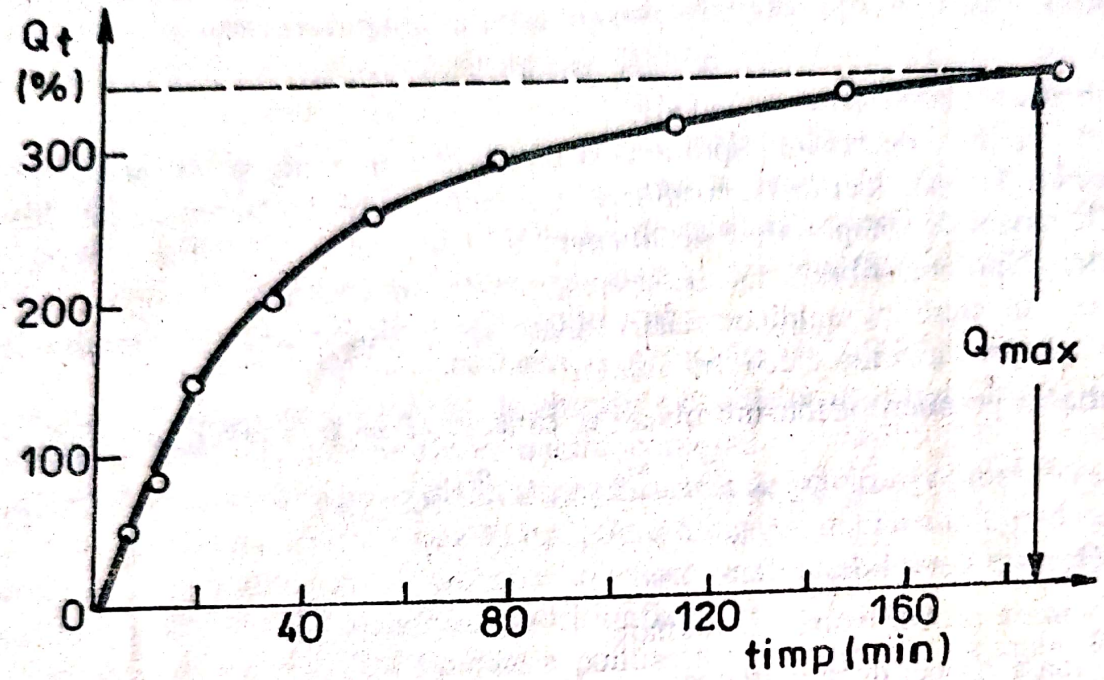


Fig.2.6-1. *Curba cinetică a umflării limitate în toluen a cauciucului natural vulcanizat.*

Analitic, curbele cinetice ale umflării limitate pot fi descrise de următoarea ecuaţie:

$$\frac{dQ}{dt} = k(Q_{max} - Q_t) \qquad (2.6\text{-}3)$$

în care Q_{max} este gradul de umflare maxim, Q_t este gradul de umflare la un moment dat t, iar k este constanta vitezei de umflare, care depinde de natura solventului, de natura polimerului şi de temperatură.

Conform relaţiei (2.6-3), procesul de umflare limitată decurge după o ecuaţie de gradul întâi. Acest lucru rezultă din faptul că viteza de umflare este determinată de viteza de difuzie a solventului în polimer. Prin integrarea ecuaţiei (2.6-3) obţinem expresia:

$$\int \frac{dQ}{(Q_{max} - Q_t)} = k \int dt$$

$$-\ln(Q_{max} - Q_t) = kt + \text{Const.} \qquad (2.6\text{-}4)$$

sau:

$$\log(Q_{max} - Q_t) = -\text{Const.} - 0{,}434\, kt \qquad (2.6\text{-}5)$$

Determinarea constantei de integrare se face punând condiţia ca la $t = 0$, $Q = 0$.

Scanned with OKEN Scanner

Deci:

$$\log Q_{max} = - \text{Const.} \qquad (2.6\text{-}6)$$

Ecuaţia (2.6-5) devine:

$$\log(Q_{max} - Q_t) = \log Q_{max} - 0{,}434\, kt \qquad (2.6\text{-}7)$$

Ecuaţia (2.6-7) este expresia unei drepte. Coeficientul $- 0{,}434\, k$ este egal cu tangenta unghiului θ format de dreaptă cu direcţia pozitivă a abscisei:

$$- 0{,}434\, k = tg\theta;\ k = - \frac{tg\theta}{0{,}434} \qquad (2.6\text{-}8)$$

Rezultă că, din reprezentarea grafică a variaţiei mărimii $\log(Q_{max} - Q_t)$ în funcţie de timp (t) se poate determina panta dreptei descrisă de ecuaţiua (2.6-7), iar din pantă se poate calcula (conform relaţiei (2.6-8) valoarea constantei vitezei de umflare k (fig.2.6-2).

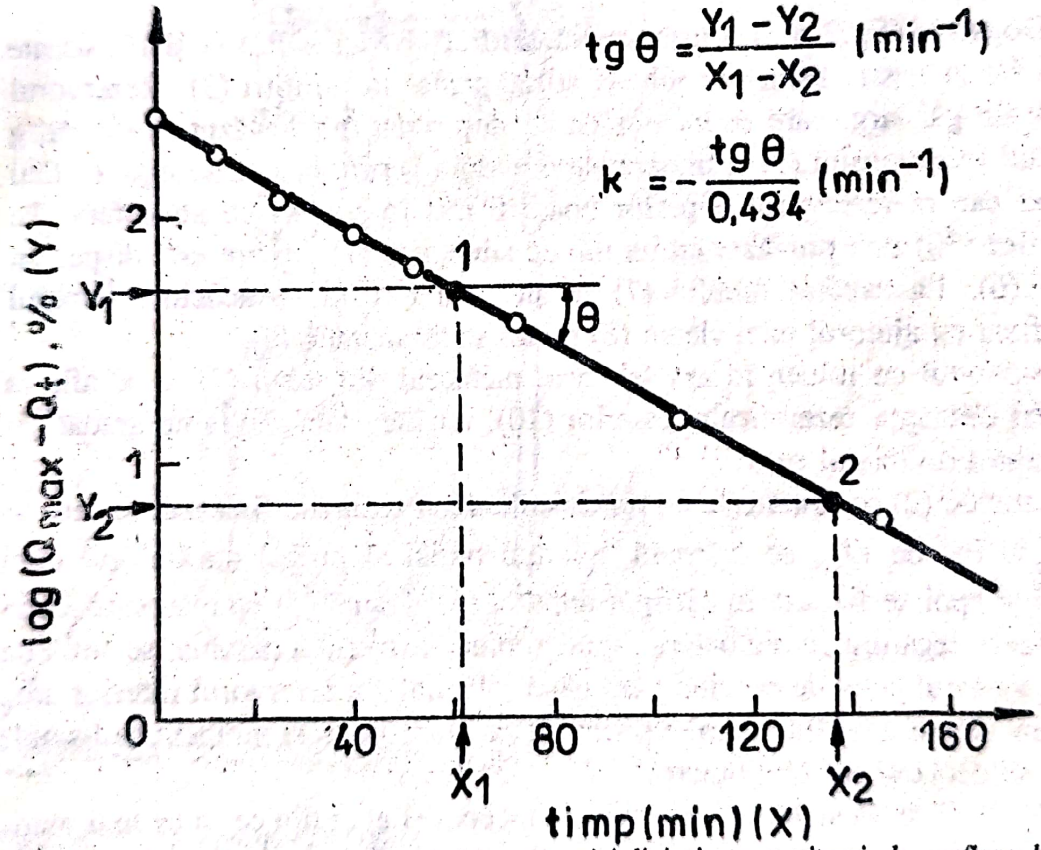


Fig.2.6-2. *Reprezentarea grafică a expresiei liniarizate a vitezei de umflare limitată şi calculul constantei vitezei de umflare din pantă.*

Scopul lucrării

Studierea fenomenului de umflare limitată în toluen a caucicului natural vulcanizat (sau a poli(clorurii de vinil) în acetonă) şi caracterizarea cinetică a acestui proces.

Scanned with OKEN Scanner

Se va contacta proba de studiat (în greutate de 2-3 grame) cu solventul ales şi, la diferite intervale de timp, se va determina volumul de solvent absorbit de probă. Cunoscând volumul de solvent absorbit după un anumit timp de contactare se va putea calcula gradul de umflare la momentul respectiv.

Se va trasa curba cinetică conform figurii 1 şi se va calcula constanta vitezei de umflare dintr-o reprezentare grafică de tipul celei din fig.2.6-2. Se va calcula de asemenea cifra de umflare corespunzătoare gradului maxim de umflare.

Aparatură şi materiale

Aparatură

- aparat Dogatkin (fig.2.6-3)
- cronometru
- pipetă.

Materiale

- probe de cauciuc natural vulcanizat
- toulen

Modul de lucru

Aparatul Dogatkin (fig.2.6-3) constă din două rezervoare de sticlă (1 şi 10) situate la înălţimi diferite şi legate printr-un tub de stilcă gradat în mililitri (3). Rezervorul superior (1) are un gât larg, care se închide cu un dop rodat (5) prevăzut cu un cârlig de sticlă. În gâtul rezervorului (1) şi în peretele dopului (5) sunt practicate nişte orificii prin intermediul cărora rezervorul superior poate fi pus în contact cu atmosfera. Pe rezervorul inferior (10) este prevăzut cu un tub de aducţiune (7) pe care este dispus un robinet cu şlif (6). La capătul tubului (7) se ataşează o pară de acuciuc. Întregul ansamblu este fixat cu ajutorul unei cleme (8) pe un stativ metalic (4).

Se umple aparatul cu toluen în aşa fel încât meniscul din tubul (7) să se afle la reperul (9) situat deasupra rezervorului inferior (10), iar meniscul din tubul gradat (3) să se afle în dreptul diviziunii zero.

Proba de cauciuc (2) se cântăreşte cu precizie de două zecimale (în cazul în care se lucrează cu Q_v în loc de Q_m, se măsoară volumul iniţial al probei cu ajutorul unui cilindru gradat) şi apoi se fixează în cârligul dopului (5). Dopul (5) se răsuceşte astfel încât să se realizeze legătura cu atmosfera, apoi, robinetul (6) fiind deschis, se suflă cu prudenţă aer cu ajutorul perei de cauciuc până când toluenul din rezervorul inferior urcă în rezervorul superior şi acoperă complet proba de cauciuc; în acest moment se închide robinetul (6) şi se declanşează cronometrul.

La intervale de timp prestabilite (mai mici la început şi apoi din ce în ce mai mari, pornind de la 3-5 min. şi ajungând până la 25-30 min.) se fac citiri ale volumului de toluen absorbit de probă. În acest scop se deschide lent robinetul (6) lăsând toluenul să se scurgă în rezervorul inferior; în momentul în care nivelul toluenului în creştere atinge reperul(9) se închide robinetul (6) şi se citeşte nivelul lichidului în tubul gradat (3). Diferenţa dintre citirea curentă şi nivelul iniţial a lichidului în tubul gradat (3) (de regulă, acesta din urmă este zero) reprezintă volumul de toluen, exprimat în ml, absorbit de

Scanned with OKEN Scanner

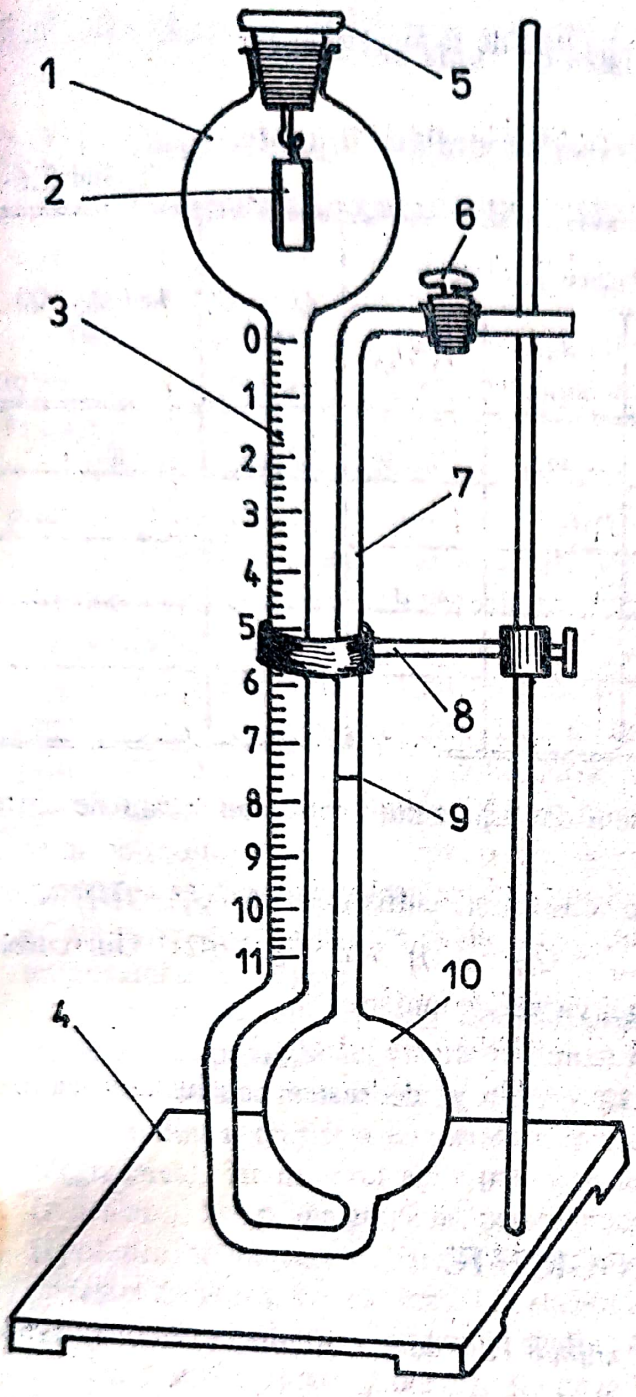


Fig.2.6-3. *Aparatul Dogatkin.*

probă până la momentul respectiv al experienţei.

Apoi operaţiunile descrise mai sus se reiau de la faza de contactare a probei cu solventul şi se repetă timp de 3-4 ore, până se atinge gradul maxim de umflare Q_{max} (repsectiv până când nivelul toluenului în tubul gradat (3) nu mai scade de la o citire la alta).

Scanned with OKEN Scanner

Prelucrarea datelor experimentale

Datele experimentale se trec într-un tabel de forma următoare:

Date experimentale la cinetica umflării limitate.

Tabel 2.6-1.

Nr. crt.	Interval de citire (min)	Durata totală a umflării (min)	Toluen absorbit			$Q_{max}-Q_t$ (%)	$\log (Q_{max}-Q_t)$ (%)
			Volum (ml)	Masa m_1 (g)	Q_t (%)		
0	-	-	$V_0=$	m_0	$Q_0=0$	$Q_{max}=$	$\log Q_{max}=$
1	3	3					
2	5	8					
3	7	15					
⋮	⋮	⋮					

Durata totală a umflării la un moment dat reprezintă suma intervalelor de citire precedente.

Din datele experimentale obţinute se construieşte curba cinetică $(Q_t = f(t))$ (vezi fig.2.6-1) şi curba liniarizată $(\log(Q_{max} - Q_t) - f(t))$ vezi fig.2.6-2). Din curba liniarizată se determină valoarea constantei vitezei de umflare k.

Se calculează cifra de umflare finală (corespunzătoare lui Q_{max}).

Se dau densitatea toluenului (0,872 g/cm^3) şi densitatea cauciucului natural vulcanizat (0,88 g/cm^3).

BIBLIOGRAFIE

1. VOINIŢKI, S., S., - *Curs de chimie coloidală* - Himiia, Moscova, 1964, pp.482-492, 246.
2. PASÎNSKI, A., G., - *Chimie coloidală* - Vîsşaia, Skola, Moscova, 1963, pp.222-227, 245.
3. VOINIŢKI, S., S., PANICI, R., M., - *Praktikum po koloidnoi himii i elektronnoi mikroskopii* - Himiia, Moscova, 1974, pp.151-156.

Scanned with OKEN Scanner

2.7. Acţiunea căldurii asupra polimerilor

2.7.1. Degradarea termică a polimerilor
Determinarea temperaturii de descompunere

Aspecte teoretice

Pentru descrierea proprietăţilor unui polimer este necesar să cunoaştem modul cum influenţează asupra acestuia factorii fizici cum sunt temperatura, lumina, radiaţiile bogate în energie, solicitările mecanice etc.

Influenţea temperaturilor crescute asupra stabilităţii polimerilor prezintă atât interes practic cât şi teoretic. Studiul destrucţiei termice a polimerilor aduce contribuţii la elucidarea unor probleme de structură (secvenţarea, dispunerea grupărilor laterale, caracterul grupelor finale, legăturile intermoleculare şi altele) şi permite alegerea celui mai potrivit tip de polimer pentru scopul urmărit. Uneori, pe calea degradării termice se pot obţine noi materiale cu proprietăţi date. Ca exemplu se pot cita metodele de obţinere a materialelor de tip fibre carbon, termostabile, cu proprietăţi semiconductoare, prin descompunerea termică a poliacrilonitrilului, celulozei, poli(clorurii de vinil), etc.

Polimerii se întrebuinţează din ce în ce mai mult la regimuri termice superioare celor obişnuite. Pentru a adopta o tehnologie raţională de prelucrare a polimerilor este necesar să se cunoască mecanismul şi cinetica destrucţiei termice, întrucât mulţi polimeri suferă procese de degradare şi alte modificări ireversibile la temperaturi încă inferioare temperaturii de curgere.

Degradarea termică face parte din procesul mai larg cunoscut sub denumirea de îmbătrânirea polimerilor.

Comportarea polimerilor la temperaturi ridicate diferă funcţie de natura lor. Astfel, la unii polimeri creşterea temperaturii este însoţită de procesul de scindare a catenelor (degradarea), iar în cazul altor polimeri de creşterea dimensiunilor macromoleculare (reticulare). Din prima grupă fac parte numeroşi compuşi macromoleculari termoplastici şi polimerii termoreactivi, care se găsesc în stadiul C. Din grupa a doua fac parte o serie de răşini termoreactive ca: rezolii în stadiul A, răşinile ureoformaldehidice în stadiul A, răşinile melaminoformaldehidice în stadiul A, etc.

Dacă sub acţiunea căldurii se produce degradarea macromoleculelor în resturi cu structuri mai simple, produsele de descompunere pot să dea o serie de informaţii asupra structurii iniţiale a macromoleculelor. Această metodă s-a aplicat adesea la studiul structurii unor polimeri cum sunt cauciucul natural, celuloza etc.

Din cauza numărului mare de reacţii paralele şi secundare care au loc la degradare, complexitatea proceselor chimice este atât de mare încât, până în prezent nu s-a reuşit decât într-o mică măsură stabilirea unor reguli generale.

S.V.Lebedev, studiind degradarea termică a unor poliolefine (polietilenă,

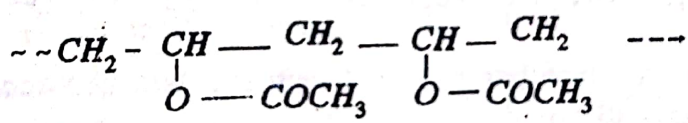
Scanned with OKEN Scanner

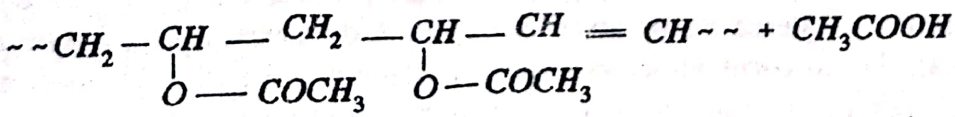
poliizobutiulenă), a observat că la creşterea gradului de polimerizare stabilitatea termică scade. La descompunere se formează tetrameri, trimeri, dimeri şi monomeri, iar tetramerii şi trimerii se pot descompune la rândul lor în dimeri şi monomeri.

Polimerii care au pe catenă grupări laterale se depolimerizează mai uşor. De exemplu, polistierenul se depolimerizează mai uşor decât polietilena. Stabilitatea termică relativ bună a polietilenei se explică prin faptul că ea este formată din catene liniare. Energia de disociere a legăturii C-C (cca.80 Kcal/mol) scade prin introducerea substituienţilor. Această scădere are un caracter aditiv şi reprezintă 4 kcal/mol pentru fiecare grupă alchilică şi 11 kcal/mol pentru fiecare grupă arilică laterlaă, introdusă în catenă. Ca urmare, polietilena este mai termorezistentă decât polistirenul şi decât poliizobutilena, care prezintă o grupare laterală fenilică şi respectiv două grupe laterale metilice.

Unii polimeri, ca polistirenul, poli(metactilatul de metil) şi polibutadiena, se descompun termic până la monomer (se depolimerizează) deoarece legăturile labile din catenele acestor polimeri se găsesc în locurile de unire a unităţilor structurale între ele.

Poli(acetatul de vinil) este stabil în vid până la temperatura de 190°C. Deasupra acestei temperaturi el se descompune cu formare de acid acetic şi poliacetilenă. Legătura $C-O$ fiind mai slabă decât legătura $C-C$, poate avea loc, conform legilor probabilităţii, ruperea unei astfel de legături pe baza extragerii unui atom de hidrogen de la un atom de carbon vecin:





Legătura $C-O$ notată cu k se găseşte în poziţia beta faţă de legătura dublă şi de aceea se rupe mai uşor decât celelalte legături $C-O$, astfel încât acidul acetic se formează după sistemul reacţiei în lanţ (reacţii de tip fermoar). În mod similar decurge şi distrucţia termică a poli(alcoolului vinilic), cu eliminare de apă, în loc de acid acetic şi cu formare de structuri poliacetilenice.

Între polimerii sintetici cu utilizări tehnice (tehnopolimeri) poli (clorura de vinil) (PVC) ocupă un loc de frunte. Deosebita importanţă industrială a acestui tehnopolimer se datorează atât accesibilităţii materiilor prime (sare, gaze de cracare, gaz metan) şi multiplelor posibilităţi de sinteză (polimerizare în emulsie, polimerizare în suspensie, polimerizare în soluţie şi polimerizare în masă) cât şi variatelor posibilităţi de prelucrare (prelucrare mecanică, formare la cald, prelucrare sub formă de plastisoli etc.) şi mai ales

Scanned with OKEN Scanner

proprietăţilor mecanice şi fizico-chimice, care îl fac utilizabil în mai toate domeniile vieţii economice.

Pe de altă parte însă, poli(clorura de vinil) prezintă în mod pregenant fenomenul de desturcţie termică şi vădeşte o slabă rezistenţă la degradările oxidative şi fotochimice. Din numeroase cercetări a reieşit că destrucţia termică a poli(clorurii de vinil), care de la temperatura de $120°C$ în sus capătă o viteză observabilă, constă în principal în scindarea de acid clorhidric. Reacţia de scindare a HCl se iniţiază în anumite poziţii de pe lanţul macromolecular nu îndeajuns cunoscute până acum şi se continuă apoi după mecanismul „fermoarului" de-a lungul catenei. Pe catenă se formează secvenţe de legături duble conjugate mai lungi sau mai scurte (secvenţe poliacetilenice) care determină şi închiderea polimerului la culoare:

$$\sim\sim CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_2-\underset{Cl}{CH}\sim\sim \xrightarrow{-HCl}$$

$$\sim\sim CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH=CH\sim\sim \xrightarrow{-3HCl}$$

$$\sim\sim CH=CH-CH=CH=CH-CH=CH-CH=CH\sim\sim$$

Cauza propriu-zisă a acestei eliminări de acid clorhidric nu este încă pe deplin elucidată. Întrucât legăturile 1,3-dicloralifatice, care pot fi considerate ca modele pentru structura chimică a poli(clorurii de vinil), sunt totuşi stabile până la temperatura de $300°C$, trebuie acceptată ideea că, în absenţa oxigenului, destrucţia termică începe la anumite poziţii ale lanţului macromolecular care manifestă o instabilitate deosebită la temperatură. Cercetările efectuate nu au reuşit însă să furnizeze indicaţii sigure asupra unor astfel de poziţii termolabile. Nici rolul grupelor finale ca poziţii de start nu este clarificat.

Termodestructibilitatea uşoară a PVC-ului face ca în practică să fie mai întotdeauna necesară stabilizarea sa.

Mai demult a existat concepţia că stabilizatorii termici ai PVC-ului ar trebui să fie acceptori de acid clorhidric, deoarece se consideră că HCl are un rol autocatalitic în termodestrucţia PVC-ului şi în consecinţă trebuie neutralizat. Totuşi s-a constatat că mulţi stabilizatori îşi menţin eficacitatea chiar şi după ce PVC-ul supus degradării a scindat deja o cantitate de HCl de câteva ori mai mare decât cea necesară blocării complete a stabilizatorului. Rezultă de aici că stabilizatorii acţionează pe alte căi decât cea a blocării acidului clorhidric format la termodestrucţia PVC-ului.

Un stabilizator trebuie să prezinte o serie de proprietăţi ca:

- eficacitate mare;
- capacitate ridicată de dispersare (divizare fină);

Scanned with OKEN Scanner

- compatibilitate bună cu polimerul (să nu migreze şi să nu se spele uşor);
- absenţa mirosului şi a efectelor fiziologice negative;
- preţ de cost scăzut.

Dintre stabilizatorii poli(clorurii de vinil) se citează compuşii epoxidici, care sunt lipsiţi de toxicitate, prezintă o bună compatibilitate şi uneori au şi efecte plastifiante şi pot fi utilizaţi şi sub formă de polimeri (răşini epoxidice).

Cei mai importanţi stabilizatori ai PVC-ului sunt sărurile unor metale divalente ca plumbul, calciul, bariul, cadmiul, zincul şi magneziul cu acizi organici monocarboxilici sau chiar anorganici (stearaţi, lauraţi, ricinoleaţi, naftenaţi, acetaţi, carbonaţi etc.). Dintre aceştia, compuşii cu plumb reprezintă cea mai importantă grupă de stabilizatori: carbonatul bazic de plumb (alb de plumb), silicat de plumb, fosfat bazic de plumb etc. Aceştia au o eficacitate foarte ridicată şi un preţ de cost scăzut, dar przintă şi unele dezavantaje cum ar fi închiderea la culoare a produselor finite şi toxicitatea.

Dintre cei mai buni stabilizatori ai PVC-ului dezvoltaţi în ultimii ani fac parte compuşii pe bază de staniu tetravalent (compuşii stanici). Aceştia sunt excelenţi stabilizatori termici şi adesea şi buni stabilizatori la lumină (fotostabilizatori). În plus, deoarece atât stabilizatorii stanici, cât şi produsele lor de descompunere sunt uşor solubili în PVC şi posedă acelaşi indice de refracţie cu PVC-ul, ei permit obţinerea de materiale finite cu un înalt grad de transparenţă.

După unele opinii, acţiunea stabilizatorilor se explică în principal prin transformarea chimică a catenelor macromoleculare ale PVC-ului, care are ca urmare blocarea propagării reacţiei de tip fermoar, de scindare a acidului clorhidric. Astfel, sărurile metalice, de exemplu, reacţionează cu atomii de clor din poziţiile labile conducând la formarea de cloruri metalice şi esteri ai acizilor respectivi:

$$\sim\sim CH_2-\underset{Cl}{CH}\sim\sim + (R-COO)_2Me \dashrightarrow RCOOMeCl + \sim\sim CH_2-\underset{OCOR}{CH}\sim\sim$$

Întrucât grupele esterice astfel rezultate sunt relativ stabile, procesul de dehidroclorurare a catenei se întrerupe.

În ultimul timp se încearcă încorporarea în PVC, prin copolimerizare cu clorura de vinil, a unor compuşi nesaturaţi cu proprietăţi stabilizatoare. În acest fel, stabilizatorul ar fi din capul locului distribuit uniform în polimer şi nici nu mai poate migra, fiind chimic legat de polimer. În asemenea cazuri se vorbeşte de o „stabilizare internă". În acest sens amintim copolimerizarea clorurii de vinil cu lauratul de monovinilidenetil-zinc.

În scopul studierii stabilităţii termice a polimerilor se pot aplica o serie întreagă de metode.

Temperatura de degradare (T_d) se poate determina înregistrând variaţia cu temperatura a presiunii gazelor care rezultă la descompunerea polimerului.

Alte metode se bazează pe determinarea volumului de gaze rezultate la încălzire, pe

Scanned with OKEN Scanner

măsurarea *pH*-ului probei în funcţie de temperatură sau pe stabilirea masei moleculare a probei la diferite temperaturi.

O metodă modernă de determinare a temperaturii de degradare o constituie termogravimetria, care se bazează pe utilizarea unei termobalanţe. Proba se introduce într-un creuzet de platină aşezat pe unul din braţele unei balanţe analitice şi se încălzeşte cu viteză uniformă (de obicei 10 grad/min.) cu ajutorul unui cuptor electric. Un termocuplu legat la bornele unui milivoltmetru permite citirea continuă a temperaturii probei. Aparatul înregistrează curba de variaţie a greutăţii probei în funcţie de temperatură. Metoda este aplicabilă pentru studiul degradării termice numai în cazul când degradarea este însoţită de scăderea greutăţii probei, ceea ce de altfel se întâmplă la majoritatea polimerilor.

În particular, pentru urmărirea procesului de scindare de acid clorhidric din PVC în cursul termodestrucţiei, mai pot fi utilizate următoarele căi: urmărirea închiderii la culoare a probei şi dozarea cantitativă a acidului clorhidric scindat.

Scopul lucrării

Se va determina temperatura de degradare (T_d) a poli(clorurii de vinil) de diverse sorturi (emulsie, suspensie) nestabilizată şi stabilizată cu diverşi stabilizatori, prin metoda măsurării dependenţei de temperatură a presiunii gazelor eliberate în procesul de degradare (HCl).

Proba se închide etanş într-o fiolă cu tub lateral pusă în comunicaţie cu un manometru cu mercur. Proba se încălzeşte cu viteză constantă (5 până la 10 grad/min) şi se măsoară variaţia presiunii (p) şi a temperaturii (T) funcţie de timp (τ). Cu ajutorul unei reprezentări grafice (fig.2.7.1-2)se va determina valoarea lui T_d. Până la începerea procesului de degradare presiunea creşte încept şi liniar ca urmare a dilatării termice a aerului din sistem (fiolă-tub lateral-manometru). Începând de la T_d presiunea creşte accelerat datorită eliberării de acid clorhidric din probă. Temperatura de la care presiunea începe să crească accelerat reprezintă temperatura de degradare a probei (T_d).

Aparatură şi materiale necesare

Aparatură

- baie de ulei siliconic sau de nisip;
- termometru până la $250°C$;
- fiolă cu tub lateral rezistentă la presiune;
- manometru cu mercur până la 400-500 mm Hg;
- cronometru.

Materiale

- probe de PVC (pulbere) stabilizat şi nestabilizat

Instalaţia pentru determinarea temperaturii de degradare se compune dintr-o baie de nisip (2) (fig.2.7.1-1) în care se introduc fiola (3) în care se plasează termometrul şi

Scanned with OKEN Scanner

fiola (5) cu tub lateral. În fiola (5) se introduce o eprubetă ce conţine proba de studiat. Fiola (5) este legată de un manometru cu mercur (8). Baia de nisip se încălzeşte cu ajutorul unui bec de gaz (1) sau electric.

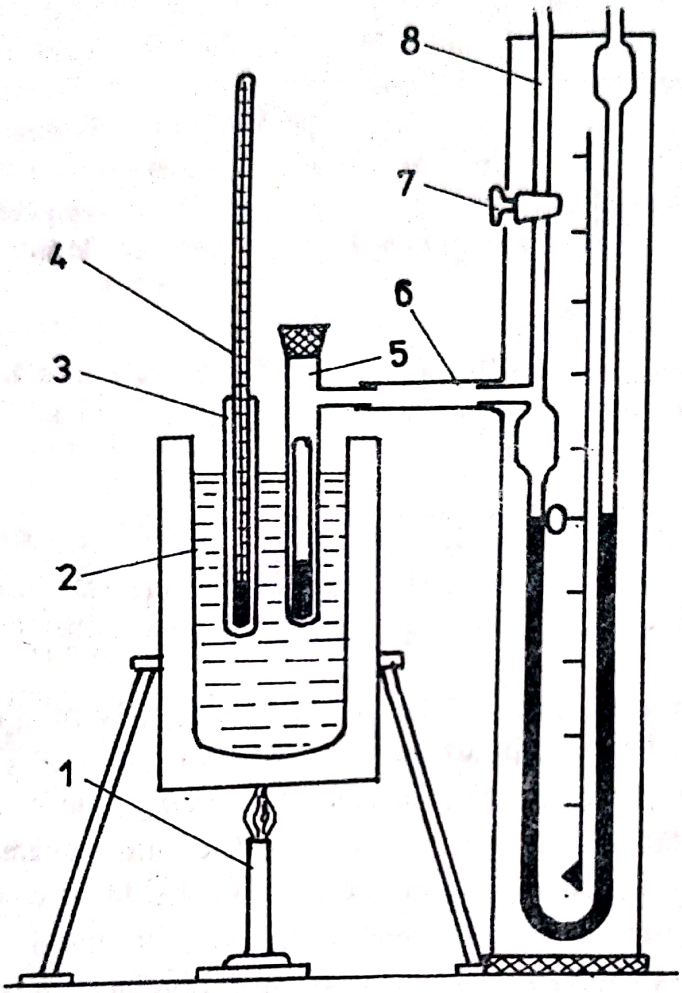


Fig.2.7.1-1. *Instalaţie pentru determinarea temperaturii de degradare. 1 - bec de gaz; 2 - baie de nisip; 3 - fiolă; 4 - termometru; 5 - fiolă cu tub lateral; 6 - racord de cauciuc; 7 - robinet; 8 - manometru cu mercur.*

Modul de lucru

În fiola cu tub lateral (5) se introduce o eprubetă în care se găseşte substanţa de cercetat (cca.0,5 g PVC) (fig.2.7.1-1). Se închide bine fiola (5) cu un dop de cauciuc şi se leagă la tubul manometric (8) prin intermediul unui racord de cauciuc (6). În eprubeta (3) se introduce termometrul (4) având grijă ca bulbul cu mercur al termometrului să se afle la acelaşi nivel şi la o distanţă de cca.10-15 mm de proba de PVC. La începutul experienţei robinetul (7) trebuie să fie deschis.

Scanned with OKEN Scanner

Se începe încălzirea băii de nisip. Dacă încălzirea se realizează cu ajutorul unui bec de gaz nu se va aprinde gazul în timp ce becul se află sub baia de nisip, deoarece se pot acumula gaze în spaţiul dintre corpul băii şi montarea acestuia creându-se astfel pericolul unei explozii. Se recomandă realizarea unei viteze de încălzire a băii de 5-10 grad/min.

Citirile pot fi începute din momentul când temperatura atinge o valoare cu $60-90°C$ mai mică decât temperatura de degradare prezumtivă. În acest moment ($p=O$) se închide robinetul (7) şi se declanşează cronometrul ($\tau=0$). Se fac citiri ale temperaturii şi presiunii la intervale de timp egale cu 2 min. Este suficient dacă, după ce presiunea începe să crească accelerat, se mai efectuează încă 4-6 citiri. În orice caz se va avea grijă ca presiunea să nu depăşească domeniul de măsură al manometrului cu mercur. Trebuie categoric evitată deversarea mercurului din manometru, deoarece mercurul este foarte toxic. În caz de accident, mercurul împrăştiat se culege şi se păstrează în vase bine închise. Picăturile fine de mercur care nu pot fi adunate sau care au pătruns în crăpăturile mesei sau parchetului se distrug prin presărare de floare de sulf.

Imediat ce s-a efectuat ultima citire se opreşte încălzirea şi se deschide robinetul (7); deschiderea robinetului trebuie făcută cu multă atenţie pentru ca mercurul să nu pătrundă în fiola (5). După răcirea băii se deschide fiola (5), se scoate eprubeta cu proba degradată şi se procedează la pregătirea următoarei determinări. Răcirea băii poate fi grăbită cu ajutorul unui ventilator.

Prelucrarea datelor experimentale

Datele experimentale se referă la valorile presiunilor şi temperaturilor citite la diferite intervale de timp. Ele se trec într-un tabel de forma următoare:

Date experimentale la degradarea termică a polimerilor

Tab.2.7.1-1.

τ (min)	0	2	4	6	8	...
T (°C)	90					
p (mm Hg)	0					

Pe baza datelor din tabel se trasează curbele de variaţie a presiunii şi a temperaturii funcţie de timp (fig.2.7.1-2). Din grafic se apreciază timpul începând de la care presiunea nu mai creşte liniar (punctul A pe curba presiunii) şi se ridică ordonata punctului A. Această ordonată intersectează curba temperaturii în punctul B; temperatura corespunzătoare punctului B; este temperatura de degradare a probei studiate.

Se va face o discuţie comparativă a efectului diferiţilor stabilizatori şi a stabilităţii termice a diferitelor sorturi de PVC.

Scanned with OKEN Scanner

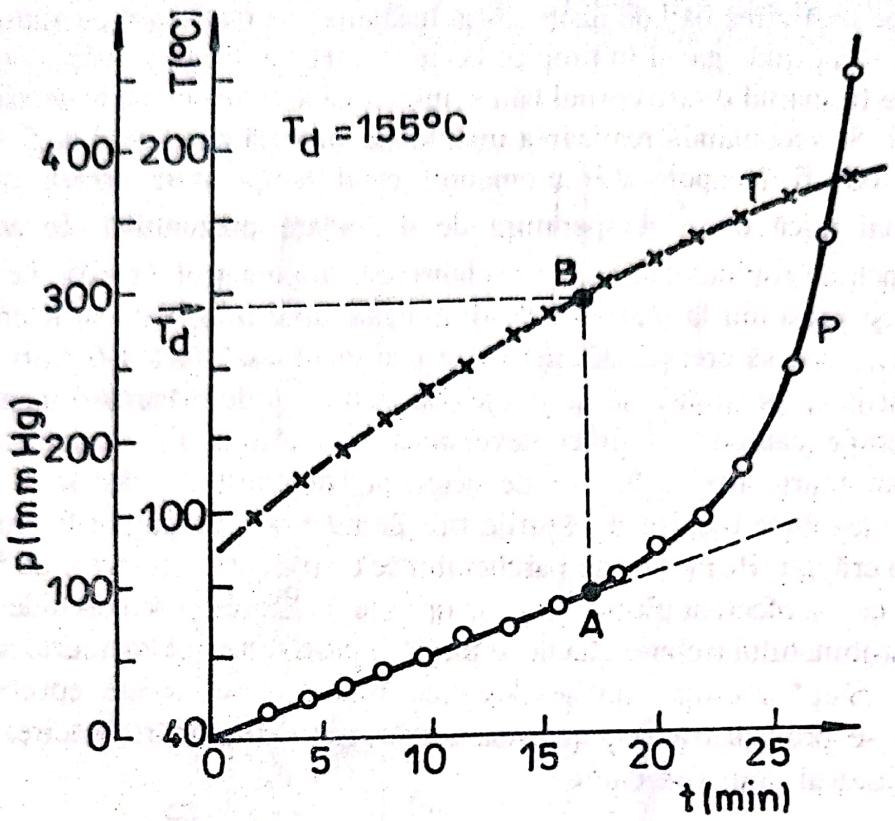


Fig.2.7.1-2. *Reprezentarea grafică a variaţiei presiunii (p) şi temperaturii (T) funcţie de timp (t).*

BIBLIOGRAFIE

1. LOSEV, J., P., FEDOTOVA, O., I., - *Praktikum po himii vysokopolimernîh soedinenîi* - Izd.Himiia, Moscova, 1962, p.26.
2. BRANDRUP, J., IMMERGUT, E., H., - *Eds., Polymer Handbook* - Wiley Intersci., New York, 1966.
3. GAVĂŢ, I., COSTESCU, D., - *Produşi macromoleculari* - Editura Tehnică, Bucureşti, 1954, p.80.
4. LOSEV, I., P., PETROV, G., S., - *Chimia răşinilor sintetice* - Editura Tehnică, Bucureşti, 1954, p.136.
5. HORVATH, A., - *Polymer-Praktikum für Chemiker (Versuchsanleitung)* - Universität (TH) Karlsruhe, Polymer Institut, 1974, p.245-257.

Scanned with OKEN Scanner

2.7.2. Determinarea caracteristicilor termice ale polimerilor. Temperatura de topire şi de curgere

Aspecte teoretice

Temperaturile de curgere şi de topire reprezintă caractersitici esenţiale ale polimerilor. Determinarea lor are o deosebită importanţă practică atât pentru prelucrarea polimerilor cât şi pentru utilizarea lor.

Temperatura de curgere (T_c) caracterizează temperatura de trecere a unui polimer amorf din starea înalt elastică în starea fluid vâscoasă. Ea este o temperatură de tranziţie fizică şi nu una de transformare de fază.

Temperatura de curgere nu trebuie confundată cu temperatura de topire (T_t) care caracterizează un proces de transformare de fază de ordinul întâi şi care reprezintă temperatura de la care se distruge reţeaua cristalină şi polimerul trece din starea de fază cristalină în starea de fază amorfă. Spre deosebire de substanţele cu moleculă mică, la care T_t şi T_c coincid, la polimeri temperatura de curgere poate fi mai mică, sau mai mare decât temperatura de topire sau poate coincide cu aceasta.

Atât temperatura de topire cât şi cea de curgere, în cazul polimerilor, nu sunt valori fixe ci intervale de temperatură, datorită pe de o parte polidispersităţii polimerilor şi pe de altă parte timpilor de relaxare mari ce caracterizează mişcările molecular cinetice ale macromoleculelor.

Valorile T_t şi T_c ale polimerilor sunt influenţate de structura chimică a acestora, de intensitatea forţelor intermoleculare, de flexibilitatea catenelor, de structura sterică şi de structura supramoleculară. De exremplu în cazul polimerilor filabili, temperatura de topire şi temperatura de curgere pot fi modificate prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu o grupare alchilică, prin inserarea unor heteroatomi sau prin substituirea grupărilor saturate cu altele nesaturate. Dacă unitatea structurală conţine resturi acide sau glicolice formate dintr-un număr par de atomi de carbon, poliesterul are o temperatură de topire mai ridicată decât în cazul în care aceste resturi sunt formate dintr-un număr impar de atomi de carbon. Temperatura de curgere creşte cu creşterea masei moleculare a polimerului.

Metoda clasică de determinare a punctului de topire (metoda Bunsen) constă în observarea topirii probei plasată într-un tubuleţ capilar. Capilarul se încălzeşte într-o baie de încălzire sau într-un bloc metalic utilizându-se un termometru etalon normal. Ca sursă de căldură se utilizează aproape exclusiv becul Bunsen. Această metodă este simplă şi uşor de aplicat. Precizia oferită de această metodă este de $\pm 1°C$ la temperaturi joase şi de cel puţin $\pm 2°C$ la temperaturi mai ridicate. Pentru a mări precizia s-a recurs la utilizarea de termometre mai scurte, la aplicarea de corecţii de citire a temperaturii pentru porţiunea de coloană de mercur a termometrului care iese în afara băii de

Scanned with OKEN Scanner

încălzire ş.a. În toate cazurile se recurge la poziţia verticală a termometrului, astfel incât aerul cald care se ridică de la sursa de căldură să încălzească acea porţiune a termometrului care iese în afara băii; deoarece de regulă termometrele sunt etalonate pentru imersie totală şi nu parţială, de aici rezultă o serie de erori. În plus, cantitatea de substanţă necesară efectuării unei determinări prin metoda Bunsen este destul de mare. Metoda poate fi aplicată şi pentru determinarea punctului de curgere al polimerilor.

Prima micrometodă de determinare a punctului de topire a fost dezvoltată de către Kofler. Utilizând termometre cu scală corectată, Kofler a putut mări considerabil precizia de lucru.

Punctul de înmuiere este o altă caracteristică termică, importantă a polimerilor. Valorile punctului de înmuiere depind de metoda utilizată pentru detrminare. Una dintre metodele cel mai frecvent aplicate este metoda Vicat. Determinarea punctului de înmuiere Vicat are drept scop caracterizarea înmuierii materialelor plastice sub acţiunea temperaturii. Metoda se aplică materialelor termoplastice şi ebonitei.

Principiul metodei Vicat constă în determinarea temperaturii la care un ac de oţel, cu secţiunea de 1 mm^2, încărcat cu o anumită sarcină, pătrunde cu 1 mm într-o epruvetă de material. Temperatura corespunzătoare pătrunderii de 1 mm se numeşte punct de înmuiere Vicat şi se exprimă în grade Celsius ($°C$).

După sarcina cu care este încărcat acul se disting două variante: varianata A, cu sarcina de 1 kgf şi varianta B, cu sarcina de 5 kgf. Pătrunderea acului în epruvetă se măsoară cu ajutorul unui comparator cu cadran, cu diviziunile de 0,01 mm. Încălzirea epruvetei se face cu ajutorul unei băi de lichid (ulei de vaselină, ulei de transformator, glicerină sau ulei siliconic) sau chiar în aer. Temperatura trebuie să crească cu o vietză uniformă de $50°C \pm 5°C$ pe oră. Temperatura se măsoară cu un termometru de sticlă cu mercur.

O micrometodă de mare precizie pentru determinarea temperaturii de curgere sau a temperaturii de topire este metoda Boëtius, care foloseşte un microscop cu masă de încălzire (microscop Boëtius).

Scopul lucrării

Se determină unele caracteristici termice (temperatura de topire, temperatura de curgere) ale polimerilor industriali sau ale celor sintetizaţi în laborator, în scopul caracterizării lor, utilizând un microscop Boëtius.

Aparatură şi materiale necesare

- Microscop Boëtius
- Probe de polimeri sub formă de pulbere.

Aparatul Boëtius constă în principal dintr-un microscop optic prevăzut cu un bloc metalic circular care se poate încălzi electric (fig.2.7.2-1). Cu ajutorul unui dispozitiv reglabil de fixare, blocul de încălzire poate fi dispus pe masa obiectului microscopului.

Scanned with OKEN Scanner

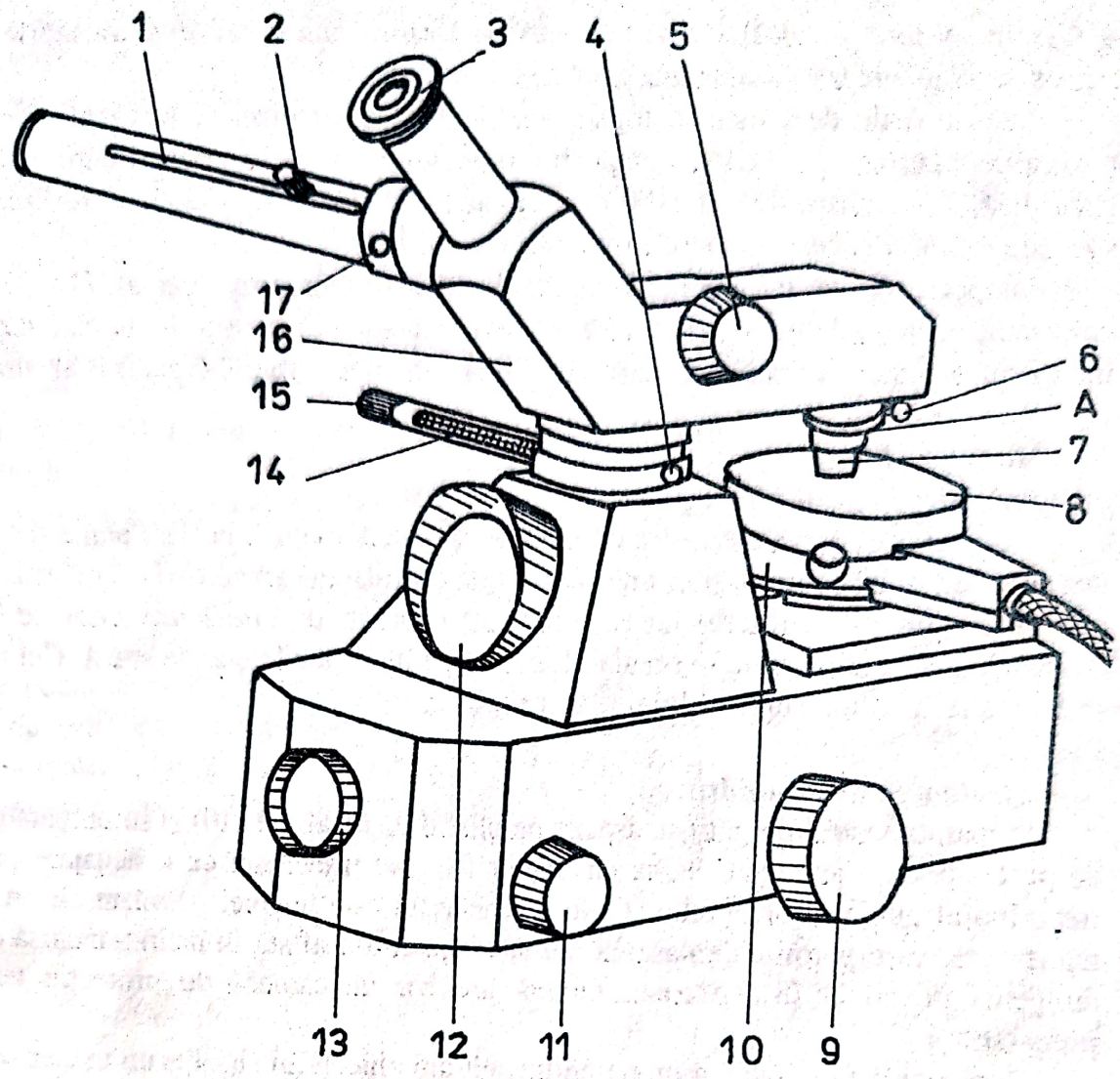


Fig.2.7.2-1. *Microscopul cu masa de încălzire Boëtius.*
1 - ghidajul oglinzii de citire a termometrului; 2 - butonul de manevrare a oglinzii; 3 - ocular; 4 - şurub de blocare a braţului oscilant; 5 - oglindă rabatabilă pentru observarea imaginii în ocular sau pe ecranul mat; 6 - buton de blocare a analizatorului; 7 - obiectiv; 8 - şaiba cu geam de sticlă; 9 - buton de focalizare a imaginii obiectului; 10 - bloc de încălzire; 11 - oglindă rabatabilă pentru microfotografiere; 12 - ecran mat; 13 - inel pentru montarea aparatului de fotografiat; 14 - termometru; 15 - manşon de protecţie a termometrului; 16 - braţ rabatabil; 17 - buton de focalizare a imaginii termometrului; A - analizor.

Blocul de încălzire (10) are un orificiu central, în a cărui parte inferioară de formă conică este plasat un condensator care asigură iluminarea uniformă şi suficientă a câmpului vizual. Pentru manevrarea preparatului în câmpul optic, aparatul este prevăzut cu un conductor (ghid) de obiect.

Viteza de creştere a temperaturii în domeniul de topire (curgere) trebuie să fie de

Scanned with OKEN Scanner

$4°C/min$. Viteza de încălzire se reglează cu ajutorul unei rezistenţe variabile al cărei cursor se manevrează cu ajutorul unei roţi de mână.

Determinările de punct de topire sau curgere se realizează în cazul substanţelor nevolatile plasând proba între suportul obiectului şi sticla acoperitoare, în lumină transmisă, la o mărire de cca. 100 ori. În cazul substantelor volatile se utilizează cuve speciale (cuve Fischer) introduse într-un bloc circular.

Temperatura se măsoară cu ajutorul unui termometru special (14), cu scală corectată, protejat de un manşon metalic (15) şi având rezervorul de mercur introdus în interiorul blocului de încălzire (10) până în apropierea orificiului central al blocului.

Modul de lucru

Pregătirea aparatului

Preparatul se pregăteşte între două lame de sticlă speciale perfect plane şi rezistente din punct de vedere chimic şi termic. Pentru determinarea caracteristicilor termice (punct de topire, punct de curgere) nu se utilizează cantităţi de probă mai mari de 0,1 mg. Cristalele mai mari trebuie în prealabil mărunţite între două lame de sticlă. Cel mai bine se lucrează cu filme subţiri obţinute din topitură.

Efectuarea determinării

Preparatul astfel pregătit se aşează pe blocul de încălzire (10) şi se acoperă cu şaiba de protecţie cu mâner (8). Şaiba cu mâner (8) este prevăzută cu o degajare prin care trece braţul ghidului obiectului. Ghidul obiectului este un inel prevăzut cu un braţ de manevrare, care permite deplasarea lamei preparatului aflată în incinta închisă de şaiba cu gema de sticlă (8). Această incintă are rol de cameră de protecţie termică a preparatului.

După plasarea corectă a preparatului, ghidul obiectului şi şaiba cu mâner (8) braţul rabatabil (16) pe care sunt montate obiectivul (7) şi ocularul (3) se aduce deasupra orificiului central al blocului de încălzire, astfel încât, privind în ocularul (3), câmpul optic să fie bine iluminat. Se fixează braţul rabatabil (16) în această poziţie cu ajutorul şurubului de aretare (4). Apoi se focalizează imaginea obiectului cu ajutorul butonului (9).

Cu ajutorul butonului (2) se deplasează oglinda termometrului de-a lungul ghidajului (1) astfel încât în jumătatea stângă a câmpului optic al ocularului (3) să se vadă capătul coloanei de mercur a termometrului (14). Imaginea termometrului se focalizează cu ajutorul butonului (17).

Se examinează preparatul în lumină polarizată, cu nicolii încrucişaţi. Polarizorul se introduce în câmpul optic basculând o pâghie plasată în partea din stânga jos a batiului aparatului (nu se vede în figură). Analizorul (A) se roteşte până când ajunge în cruce cu polarizorul (câmpul optic are întunecarea maximă) şi se fixează în această poziţie cu ajutorul butonului de blocare (6). Dacă proba este amorfă, câmpul ocularului pare complet întunecat. Dacă proba este cristalină, imaginea apare în culori. În cazul

Scanned with OKEN Scanner

polimerilor cu structură bifazică, parţial amorfă şi parţial cristalină, coloraţia este cu atât mai estompată şi imaginea mai palidă cu cât gradul de amorficitate este mai mare. Se poate aprecia dacă proba are o cristalinitate pronunţată sau redusă sau dacă proba este practic amorfă.

În cazul polimerilor amorfi se va determina punctul de curgere. În cazul polimerilor cu structură amorf-cristalină se pot determina de regulă atât punctul de topire cât şi punctul de curgere.

Temperatura de topire este temperatura la care, în lumină polarizată şi cu nicolii încrucişaţi, câmpul optic se întunecă (dispare imaginea în culori).

Temperatura de curgere se poate stabili în lumină albă (se retrage polarizorul din câmpul optic) şi este temperatura la care contururile particulelor de probă încep să se rotunjească.

Aşa cum s-a precizat deja, la polimeri ambele temperaturi sunt de fapt intervale de temperatură. Se vor nota deci fie intervalele de temperatură de topire, respectiv de curgere, fie valorile medii aritmetice între temperatura iniţială şi finală de topire, respectiv de curgere.

Se poate lucra fie în regim dinamic, la o viteză de încălzire de $4°C/min$ fie în regim de echilibru, în care caz cursorul reostatului de încălzire se reglează de aşa manieră încât, la temperatura dorită, viteza de încălzire să fie zero. Prima metodă este mai comodă şi mai rapidă şi, ca urmare, mai frecvent aplicată în practică.

BIBLIOGRAFIE

1. DUMITRESCU, S., DĂRÂNGĂ, M., - *Fizica polimerilor* - I.P.Iaşi, pp.136-141, 154-159.
2. xxx - *Standard de stat STAS 6921-64, Materiale plastice, determinarea punctului de înmuiere Vicat.*

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE GENERALĂ

1. SIMIONESCU, CR., VASILIU-OPREA, CL., - *Tratat de chimia compuşilor macromoleculari* - vol.I, Bucureşti, Ed.Didactică şi Pedagogică, 1967.
2. MÎNDRU, I., LECA, M., - *Chimie macromoleculară şi coloidală* - Bucureşti, Ed.Didactică şi Pedagogică, 1977.
3. SIMIONESCU, CR., FELDMAN, D., - *Tratat de chimia compuşilor macromoleculari* - vol.II, Bucureşti, Ed. Didactică şi Pedagogică, 1974.
4. COBIANU, N., VASILESCU, D., S., - *Copolimerizarea* - Bucureşti, Ed.Tehnică, 1984.
5. SIMIONESCU, CR., BULACOVSCHI, V., - *Tratat de chimia compuşilor macromoleculari* - vol.III, Bucureşti, Ed.Didactică şi Pedagogică, 1976.
6. ROZMARIN., GH., TWARDOCHLIEB, EM., - *Fibre poliesterice - Chimie şi tehnologie* - Bucureşti, Ed. Tehnică, 1975.
7. ASANDEI. N., GRIGORIU, A., - *Chimia şi structura fibrelor* - Bucureşti. Ed.Academiei, 1983.
8. ROZMARIN, GH., - *Fundamentări macromoleculare ale chimiei lemnului* - Bucureşti, Ed,Tehnică, 1984.
9. SIMIONESCU, CR., VASILIU-OPREA, CL., - *Mecanochimia compuşilor macromoleculari* - Bucureşti, Ed.Academiei, 1967.
10. VASILE,C., CĂLUGĂRU, M., E., STOLERIU, A., SABLIOVSCHI, M., MIHAI, E., - *Comportarea termică a polimerilor* - Bucureşti, Ed.Academiei 1980.
11. PETREA, I., C., IONESCU, L., M., - *Fizica elastomerilor - reologie* - Bucureşti, Ed.Didactică şi Pedagogică, 1981.
12. PETREA, I., C., - *Termodinamica statistică a macromoleculelor* - Bucureşti, Ed.Didactică şi Pedagogică, 1968.
13. SIMIONESCU, CR., I., UGLEA, C., V., - *Fracţionarea compuşilor macromoleculari* - Bucureşti, Ed,Academiei, 1969.
14. VOLINTIRU, T., IVAN, GH., - *Introducere în fizico-chimia polimerilor* - Bucureşti, Ed.Tehnică, 1980.
15. UGLEA, C., V., - *Cromatografia pe gel permeabil* - Bucureşti, Ed.Academiei, 1976.
16. FELDMAN, D., - *Tehnologia compuşilor macromoleculari* - Bucureşti, Ed.Tehnică, 1974.
17. TUDOSE, R., Z., VOLINTIRU, T., ASANDEI, N., LUNGU, M., MERICA, E., IVAN, GH., - *Reologia compuşilor macromoleculari* - vol.1-3, Bucureşti, Ed.Tehnică, 1983, 1984, 1987.
18. MIHAIL, R., GOLDENBERG, N., - *Prelucrarea materialelor plastice* - Bucureşti, Ed.Tehnică, 1963.

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

PREFAŢĂ 5

PARTEA I 7

SINTEZA ŞI PROPRIETĂŢILE CHIMICE ALE COMPUŞILOR MACROMOLECULARI 7

1. Sinteza compuşilor macromoleculari 9
1.1. Aspecte generale 9
1.2. Sinteza compuşilor macromoleculari prin reacţii de polimerizare 10
1.2.1. Aspecte teoretice 10
1.2.1.1. Definiţii şi clasificări 10
1.2.1.2. Mecanismul polimerizării radicalice 10
1.2.1.3. Cinetica polimerizării radicalice 15
1.2.1.4. Lungimea lanţului cinetic şi gradul de polimerizare 18
1.2.1.5. Tehnici de polimerizare 20
1.2.2. Determinarea expresiei cinetice a polimerizării în soluţie a acetatului de vinil 22
1.2.3. Determinarea valorii constantei de transfer către solvent la polimerizarea stirenului în CCl_4 29
1.2.4. Determinarea influenţei naturii solvenţilor asupra gradului de polimerizare la polimerizarea în soluţie a acetatului de vinil . . . 33
1.2.5. Influenţa timpului de reacţie asupra conversiei şi a maselor moleculare a polistirenului sintetizat în soluţie de toluen 35
1.2.6. Influenţa concentraţiei monomerului asupra vitezei de polimerizare şi gradului de polimerizare în soluţie comparativ cu polimerizarea în masă a stirenului 37
1.2.7. Cinetica polimerizării acrilonitrilului în soluţie-suspensie 39
1.3. Copolimerizarea radicalică 45
1.3.1. Introducere 45
1.3.2. Aspecte teoretice 45
1.3.2.1. Ecuaţii de compoziţie 45
1.3.2.2. Determinarea valorilor constantelor de copolimerizare . . . 52
1.3.2.3. Compoziţia secvenţială a copolimerilor 56
1.3.3. Studiul copolimerizării acrilonitrilului cu acetatul de vinil 58
1.4. Sinteza compuşilor macromoleculari prin reacţii de poliadiţie 62
1.4.1. Aspecte teoretice 62
1.4.2. Sinteza poli (ε-caprolactamei) 65

Scanned with OKEN Scanner

1.4.3. Sinteza poliuretanilor (PU) 68
1.5. Sinteza compuşilor macromoleculari prin reacţii de policondensare . . . 74
1.5.1. Aspecte teoretice 74
1.5.1.1. Definiţii, clasificare 74
1.5.1.2. Mecanismul reacţiilor de policondensare 74
1.5.1.3. Echilibrul de policondensare 76
1.5.1.4. Cinetica reacţiilor de policondensare 76
1.5.1.5. Factorii de care depinde policondensarea 77
1.5.1.6. Tehnici de policondensare 78
1.5.1.7. Tipuri de polimeri obţinuţi prin policondensare 78
1.5.2. Cinetica transesterificării şi sinteza poli(etilentereftalatului) 79
1.5.3. Cinetica policondensării în topitură a acidului adipic cu etilenglicol 87
1.5.4. Reacţii de policondensare a monomerilor tri- sau multifuncţional. Polimeri tridimensionali 90
1.5.4.1. Aspecte teoretice 90
1.5.4.2. Sinteza răşinilor fenol-formaldehidice 90
1.5.4.3. Sinteza răşinilor carbamidice 94
1.5.5. Sinteze prin policondnesare interfacială 98
1.5.5.1. Aspecte teoretice 98
1.5.5.2. Sinteza poli-(hexametilen adipamidei) 100
1.5.5.3. Sinteza poli-(etilentereftalatului) 100
1.5.5.4. Obţinerea poli-(hexametilen sebacamidei) 101
1.6. Reacţiile polimerilor 102
1.6.1. Aspecte teoretice 102
1.6.2. Sinteza poli-(alcoolului vinilic) 104
1.6.3. Cianoetilarea celulozei 109
1.6.4. Grefarea celulozei cu acrilonitril 112

PARTEA II 117

STRUCTURA ŞI PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE COMPUŞILOR MACROMOLECULARI 117

2. Structura şi proprietăţile fizice ale compuşilor macromoleculari 119
2.1. Aspecte generale 119
2.2. Determinarea masei moleculare 121
2.2.1. Determinarea masei moleculare a polimerilor prin metode chimice 121
2.2.2. Determinarea masei moleculare prin metoda vâscozimetrică 124

Scanned with OKEN Scanner

2.3. Determinarea polidispersităţii după masa moleculară a polimerilor . . . 138
2.4. Stabilirea izomeriei secvenţiale a poli(alcoolului vinilic) 147
2.5. Determinarea cristalinităţii polimerilor filabili prin metoda densimetrică 154
2.6. Cinetica umflării limitate a polimerilor 162
2.7. Acţiunea căldurii asupra polimerilor 169
2.7.1. Degradarea termică a polimerilor. Determinarea temperaturii de descompunere 169
2.7.2. Determinarea caracteristicilor termice ale polimerilor. Temperatura de topire şi de curgere 177

BIBLIOGRAFIE GENERALĂ 182

SUMMARY 184

Scanned with OKEN Scanner

UNIVERSITATEA TEHNICA IASI
EDITURA
GH. ASACHI

16

Stiința materialelor polimere (cauciuc, fibre, materiale plastice, adezivi, celuloza, piele etc.) reprezinta una dintre cele mai fascinante realizari ale cunoasterii umane. Nu ne putem imagina existenta fara multitudinea materialelor cu structuri macromoleculare. Acestea raspund nevoii de hrana, imbracaminte, medicamente etc. si asigura astazi majoritatea exigentelor confortului diurn.

Lucrarea isi propune sa introduca pe specialisti - cadre didactice universitare, cercetatori, studenti - in zona caracterizarii chimice si fizice a materialelor polimere pentru a stabili criteriile de performanta in scopul utilizarii acestora in diferite domenii.

Lei 7000

ISBN 973-9178-12-X

Scanned with OKEN Scanner

Se c
consi

NUM

PRE

STR.

LOCA

RAION

REGIU

Adeverința nr. .....

LOTO-PRONOSPORT
BUCUREȘTI
CĂSUȚA POȘTALĂ 102

EXTRAS

din normele de participare

— Completarea buletinului se face prin marcarea numerelor alese cu semnul „X".

— Variantele simple repetate se înscriu obligatoriu în coloana „R".

— Variantele combinate (colective) se înscriu obligatoriu în coloana „C".

— Coloanele „R" și „C" pot fi folosite și pentru variante simple.

— **Buletinele considerate cîștigătoare se depun în termen de 3 zile de la data tragerii, adică de regulă pînă sîmbătă ora 13, la agențiile autorizate.**

— **Buletinele nedepuse în acest termen își pierd valabilitatea.**

PREȚUL FORMULARULUI: 10 BANI

ABONAȚI-VĂ LA PRONOEXPRES

Cu un buletin abonament participați la toate tragerile dintr-o lună. Formularul buletinului abonament este gratuit. Premiile se expediază prin poștă la domiciliul cîștigătorului.

Scanned with OKEN Scanner

LOTO-PRONOSPORT

Adeverința nr. .....

T A L O N II

RĂMÎNE LA PARTICIPANT ȘI SE DEPUNE ÎN CAZ DE CÎȘTIG

Se completează cu litere de tipar numai la depunerea buletinului considerat cîștigător. Se trece obligatoriu cu cerneală adresa unde participantul dorește să primească premiul.

NUMELE _____

PRENUMELE _____

STR. _____ *Nr.* _____

LOCALITATEA _____

RAIONUL _____

REGIUNEA _____

Scanned with OKEN Scanner

PRONOEXPRES

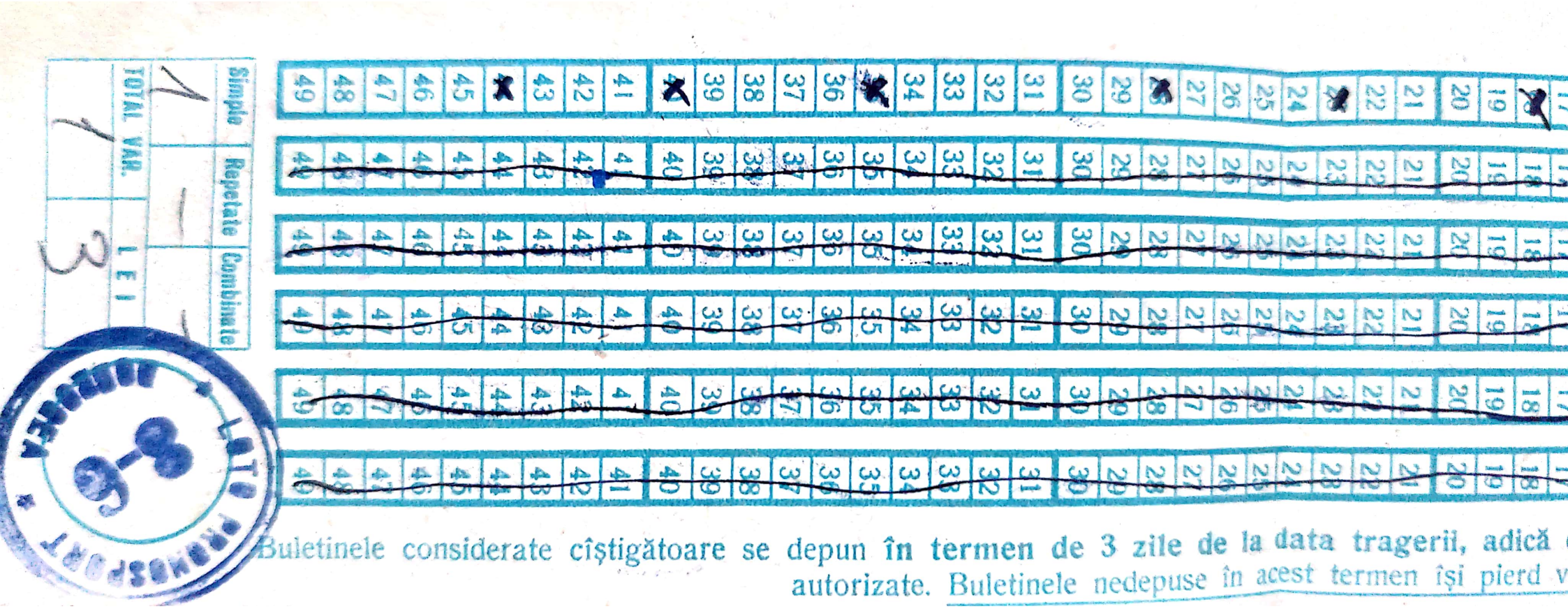
Conc. 19 Nr. 4692839

Bord. 0546056 Poz. 36

I	II	III	IV	R	C
1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4
5	5	5	5	5	5
6	6	6	6	6	6
7	7	7	7	7	7
8	8	8	8	8	8
9	9	9	9	9	9
10	10	10	10	10	10
11	11	11	11	11	11
12	12	12	12	12	12
13	13	13	13	13	13
14	14	14	14	14	14
15	15	15	15	15	15
16	16	16	16	16	16
17	17	17	17	17	17
X	18	18	18	18	18
19	19	19	19	19	19
20	20	20	20	20	20
21	21	21	21	21	21
22	22	22	22	22	22
X	23	23	23	23	23
24	24	24	24	24	24
25	25	25	25	25	25
26	26	26	26	26	26
27	27	27	27	27	27
X	28	28	28	28	28
29	29	29	29	29	29
30	30	30	30	30	30
31	31	31	31	31	31
32	32	32	32	32	32
33	33	33	33	33	33
34	34	34	34	34	34
X					

în termen de 3 zile de la data tragerii, adică de regulă pînă sîmbătă la ora 13, la unitățile
zate. Buletinele nedepuse în acest termen își pierd valabilitatea.

Scanned with OKEN Scanner



Buletinele considerate cîștigătoare se depun **în termen de 3 zile de la data tragerii, adică**
autorizate. Buletinele nedepuse în acest termen își pierd v

Scanned with OKEN Scanner